

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Comportamiento reológico de cementos y morteros activados
alcalinamente: influencia de las variables del proceso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Sara Gismera Díez

Directoras

**Francisca Puertas Maroto
M^a del Mar Alonso López
Marta Palacios Arévalo**

**Madrid
Ed. electrónica 2019**

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE CEMENTOS Y MORTEROS ACTIVADOS ALCALINAMENTE. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

TESIS DOCTORAL

Sara Gismera Diez

Directoras

Prof. Dra. Francisca Puertas Maroto

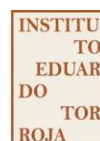
Dra. M^a del Mar Alonso López

Dra. Marta Palacios Arévalo

Tutora

Dra. María Hernando González

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)



Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. SARA GISMERA DIEZ
con número de DNI/NIE/Pasaporte 50891908-S, estudiante en el Programa
de Doctorado QUÍMICA AVANZADA,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS CEMENTOS Y MORTEROS ACTIVADOS
ALCALINAMENTE. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

y dirigida por: FRANCISCA PUERTAS MAROTO
Mª DEL MAR ALONSO LÓPEZ
MARTA PALACIOS ARÉVALO

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 26 de abril de 2019


Fdo.: SARA GISMERA DIEZ

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

La realización del presente trabajo de investigación ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades bajo el proyecto del Plan Nacional BIA2013-47876-C2-1-P y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2014-069099.

A la memoria de mi padre

A mi madre y a mi hermano

A Iván

AGRADECIMIENTOS

Después de cuatro años de duro trabajo, ha llegado el momento de ver reflejado todo el esfuerzo y dedicación que he puesto en la realización de la presente Tesis Doctoral. Sin duda, ha sido un reto académico y personal que no habría podido completar sin la colaboración, apoyo y cariño de todas las personas que me han acompañado en este camino.

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a la Prof. Dra. Francisca Puertas, a la Dr. M^a del Mar Alonso y a la Dra. Marta Palacios, directoras de este trabajo de investigación, por el apoyo y confianza que han depositado en mí, por su orientación y aportación científica. Aún en momentos personales muy duros, han estado dirigiéndome y asesorándome en todo momento.

Gracias a la Dra. María Hernando, tutora en la universidad, por su amable ayuda siempre que he necesitado su colaboración.

De igual manera quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Teresa Blanco, a la Dra. Ana Fernández, al Dr. Ángel Palomo, a la Dra. Inés García y a la Dra. Paula Carmona, investigadores del departamento de la Química del Cemento del Instituto de Ciencias de Construcción Eduardo Torroja (IETcc- CSIC), por haber contribuido a mi formación durante todo este tiempo.

A todos mis compañeros de departamento, que están o han pasado por el IETcc durante estos años y he tenido la gran suerte de compartir buenos momentos y aprender: Patricia, Alfredo, Paco, Maite, Héctor, Alicia, Laura P., Pilar, Inma, M^a José, Ivelisse, Olga, Laura C., Gloria, José Antonio, Eloy, Manuel, Celia, Roberto, Andrea, Sara, Ernesto, Ruth, Esther, Ángela, Roberta, Marina, Julián, Robert, Ánton, Fernando, Rebeca, David y Elena. Mi más sincero agradecimiento a Paola, Salma, QuBo, Myriam, João, Francisco, Paula y Ary por su gran amistad, compañerismo y cariño.

Deseo también expresar todo mi agradecimiento a mi madre M^a Carmen, y a mi hermano Eduardo, por su amor y por animarme a continuar con mi formación.

Por último, el más profundo de mis agradecimientos va dirigido a mi marido, Iván, por su cariño, paciencia y apoyo día a día aun separándonos 500 km.

A todos, GRACIAS.

INDICE DE CONTENIDO	I
INDICE DE FIGURAS	VII
INDICE DE TABLAS	XVII
RESUMEN	XXI
ABSTRACT	XXV
NOMENCLATURA	XXVII

1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1. Motivación	1
1.2. Bibliografía	11
2. OBJETIVOS	21
3. ESTADO DEL CONOCIMIENTO	23
3.1. Fundamentos de la reología	23
3.2. Comportamiento reológico de los sistemas de cemento Portland	30
3.2.1. Factores que afectan a la reología de los sistemas de OPC	31
3.3. Cementos activados alcalinamente	57
3.3.1. Cementos de escorias activadas alcalinamente	60
3.3.1.1. Producción y características	60
3.3.1.2. Activación alcalina de las escorias vítreas de horno alto: C–A–S–H	62
3.3.1.3. Propiedades de cementos de escorias activadas alcalinamente	65
3.3.2. Cementos de cenizas volantes activadas alcalinamente	70
3.3.2.1. Producción y características	70
3.3.2.2. Activación alcalina de las cenizas volantes: N–A–S–H	71
3.3.2.3. Propiedades de los cementos de cenizas activadas alcalinamente	73
3.3.3. Precursores alternativos	76
3.3.4. Activador alcalino	77
3.3.5. Factores que afectan la reología de los sistemas de AACs	79
3.4. Bibliografía	91

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	113
4.1. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo	114
4.1.1. Caracterización física	114
4.1.1.1. Caracterización física de los precursores y el conglomerante	114
4.1.1.1.1. Granulometría de difracción por rayos láser	114
4.1.1.1.2. Método de permeabilidad al aire o método Blaine	114
4.1.1.2. Caracterización física de los áridos	114
4.1.1.2.1. Granulometría por tamizado diferencial	114
4.1.1.2.2. Humedad, absorción de agua y densidad	115
4.1.1.2.3. Caracterización morfológica	115
4.1.2. Caracterización química de los materiales	116
4.1.2.1. Análisis químico elemental de muestras sólidas: Fluorescencia de Rayos X (FRX)	116
4.1.2.2. Determinación del contenido en fase vítrea de los precursores	117
4.1.2.3. Determinación del contenido de sílice reactiva y el aluminio reactivo en la ceniza volante	117
4.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural de los materiales	118
4.1.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)	118
4.1.3.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	118
4.1.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido por Spin de Ángulo Mágico (RMN-MAS) de ²⁹ Si y ²⁷ Al	119
4.1.3.4. Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD)	119
4.1.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	120
4.2. Resultados y discusión	120
4.2.1. Caracterización de los precursores y el conglomerante	120
4.2.1.1. Caracterización física de los precursores y del conglomerante	120
4.2.1.1.1. Granulometría de difracción por rayos láser	120
4.2.1.1.2. Método de permeabilidad al aire o método Blaine (EN 196-6)	121
4.2.1.2. Caracterización química, mineralógica y microestructural de los precursores y conglomerante	122
ESCORIA VÍTREA DE HORNO ALTO (BFS)	122
CENIZA VOLANTE (FA)	127
CEMENTO PORTLAND (OPC)	131

4.2.2. Caracterización de los áridos	136
4.2.2.1. Caracterización física de los áridos	136
4.2.2.1.1. Granulometría por tamizado diferencial	136
4.2.2.1.2. Humedad, absorción de agua y densidad de los áridos	137
4.2.2.1.3. Caracterización morfológica de los áridos	138
4.2.2.2. Caracterización química y mineralógica de los áridos	139
4.3. Bibliografía	147
4.4. Bibliografía	142
5. COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE MORTEROS DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE	153
5.1. Parte experimental	154
5.1.1. Metodología de ensayo	154
5.1.1.1. Preparación de los morteros	157
5.1.1.2. Ensayos realizados	158
5.1.2. Ajuste y calibración del reómetro Viskomat NT	162
5.1.3. Materiales, resultados y discusión	164
5.1.3.1. Efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido en los morteros de AACMs	164
5.1.3.1.1. Materiales	164
5.1.3.1.2. Resultados y discusión	167
5.1.3.1.3. Trabajabilidad de los morteros	167
5.1.3.1.4. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante	174
5.1.3.1.5. Stress Growth Test (SGT)	180
5.1.3.1.5.1. Ensayo de Curva de Flujo: determinación del esfuerzo umbral de cizalla dinámico y la viscosidad plástica	184
5.1.3.1.5.2. Comportamiento mecánico de los morteros	189
5.1.3.2. Efecto de la granulometría del árido en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs	195
5.1.3.2.1. Materiales	195
5.1.3.2.2. Resultados y discusión	197
5.1.3.2.2.1. Efecto en la relación líquido/sólido de los morteros	207
5.1.3.2.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante	202
5.1.3.2.2.3. Efecto en los parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ) de los morteros	204

5.1.3.2.2.4. Comportamiento mecánico de los morteros	210
5.1.3.3. Efecto de la naturaleza del árido y el porcentaje de reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado en el comportamiento reológico y mecánico de los morteros de AACMs	214
5.1.3.3.1. Materiales	214
5.1.3.3.2. Resultados y discusión	216
5.1.3.3.2.1. Efecto en la relación líquido/sólido de los morteros	216
5.1.3.3.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante	221
5.1.3.3.2.3. Efecto en los parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ)	225
5.1.3.3.2.4. Comportamiento mecánico de los morteros	235
5.2. Bibliografía	241
6. COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS CON WATERGLASS. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y ESTRUCTURA DE LOS PRODUCTOS INICIALES DE REACCIÓN	253
6.1. Materiales y técnicas instrumentales	254
6.1.1. Materiales	254
6.1.2. Técnicas instrumentales	256
6.2. Parte experimental	257
6.2.1. Reología de las pastas	257
6.2.1.1. Metodología de ensayo	257
6.2.1.2. Influencia de la composición de la pasta y la velocidad de cizalla del ensayo	257
6.2.1.3. Influencia del amasado inicial	258
6.2.2. Caracterización de la reacción inicial de la escoria con <i>waterglass</i> y sus productos de reacción	269
6.2.2.1. Cinética de reacción de la escoria	269
6.2.2.2. Análisis de la microestructura	272
6.2.2.2.1. Método de congelación a edades tempranas (Protocolo de parada de procesos reactivos)	272
6.2.2.2.1.1. Interacción entre la disolución alcalina (silicato sódico hidratado) y los disolventes orgánicos.	272
6.2.2.2.1.2. Comparación de los posibles métodos de parada para la reacción de la escoria con la disolución activadora	276
6.2.2.2.2. Microestructura de la pasta hidratada	286
6.3. Bibliografía	299

7. CONCLUSIONES FINALES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	305
7.1. Conclusiones	305
7.2. Recomendaciones	315
7.3. Líneas futuras de investigación	316
 ANEXO A- CALIBRACIÓN DEL REOMETRO VISKOMAT NT	 317
ANEXO B- ENSAYO DE CURVA DE FLUJO	325
ANEXO C- INTERACCIÓN ENTRE LA DISOLUCIÓN ALCALINA Y LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS	329
 ANEXO D- COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE LAS PASTAS DE CENIZAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE	 331
Bibliografía ANEXOS	335
 GLOSARIO	 337
Bibliografía GLOSARIO	345

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Producción de cemento en España en el año 2017. Datos del Ministerio de Hacienda y Administraciones Públicas.	1
Figura 1.2 Previsiones de producción de cemento en el mundo hasta el año 2050, por regiones: <i>The Organisation for Economic Co-operation and Development</i> (OECD), China, India y otros.	2
Figura 1.3 Emisiones de CO ₂ en la producción de hormigón con cemento Portland (dcha) y hormigones basados en geopolímeros (izq).	4
Figura 1.4 Evolución del esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores cuando la concentración del activador es 4% de Na ₂ O por masa de escoria: NaOH (AAS-N-4), NaOH/Na ₂ CO ₃ (AAS-NC-4) y <i>waterglass</i> con SiO ₂ /Na ₂ O de 1.2 (AAS-Wg 1.2-4).	8
Figura 1.5 Evolución del esfuerzo de cizalla frente al tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a una velocidad de constante de 100 s ⁻¹ . Estudio del efecto del módulo de silicato (SiO ₂ /Na ₂ O) del WG utilizado y de la concentración de Na ₂ O.	8
Figura 3.1 Perfil de velocidades de un fluido cuando se tiene un plato fijo (abajo) y una superficie móvil (arriba). Modelo de placas paralelas.	24
Figura 3.2 Curvas de flujo y viscosidad de los fluidos newtonianos.	24
Figura 3.3 Curvas de flujo y viscosidad para el modelo reológico de Bingham.	25
Figura 3.4 Curvas de flujo y viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico.	26
Figura 3.5 Medida de la tixotropía a través del ensayo reológico de bucle de histéresis.	28
Figura 3.6 a) Medida de la tixotropía a través de los ensayos reológicos de <i>Flow Curve Test</i> (FCT) y <i>Stress Growth Test</i> (SGT) b) Visualización del comportamiento tixotrópico de materiales cementosos.	29
Figura 3.7 Efecto de la relación agua/ cemento (W/C) en morteros de OPC. M1, M2 y M3 son tres series de morteros con diferente proporción cemento/arena.	32
Figura 3.8 Viscosidad plástica frente a la fracción de volumen de sólidos para las pastas OPC en ausencia y presencia de aditivos.	33
Figura 3.9 Esfuerzo de cizalla de pastas (a) y morteros (b) en función del tiempo, con diferentes relaciones agua/cemento (w/c).	34
Figura 3.10 Resistencia al flujo (Pa/s) en función de la finura del cemento (Blaine) para cuatro cementos.	35
Figura 3.11 Efecto del % de reemplazamiento de escoria (BFS) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-BFS y las curvas reológicas medidas.	38

Figura 3.12 Esfuerzo umbral de cizalla (Pa) para las pastas de CEM I 52.5R y CEM III/B 32.5R.	38
Figura 3.13 Variación de la viscosidad plástica (Pa.s) y del esfuerzo umbral de cizalla (Pa) para las pastas de CEM I 42.5R y CEM III/B 32.5R.	39
Figura 3.14 Efecto del % de reemplazamiento de ceniza volante (FA) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-FA y las curvas reológicas medidas.	40
Figura 3.15 Efecto del % de reemplazamiento de ceniza volante (FA) sobre las propiedades reológicas de los hormigones OPC-FA con arena triturada y arena natural	42
Figura 3.16 Efecto del porcentaje de reemplazamiento de humo de sílice (SF) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-SF y las curvas reológicas medidas.	43
Figura 3.17 Efecto del humo de sílice (SF) en el comportamiento reológico de las pastas sin aditivos (Ref) y con aditivos (Aditivo de entrada de aire (AEA), aditivo reductor de agua y retardante (WRR) y un aditivo superplastificante de poliacrilato (SP2).	44
Figura 3.18 Fluidez de una pasta de cemento con 10% de humo de sílice (SF) y diferentes remplazamientos del cemento por una zeolita superfina (0-20%).	45
Figura 3.19 Efecto del superplastificante sobre las propiedades reológicas del mortero sin adición de minerales.	48
Figura 3.20 Efecto de la relación árido/ cemento en morteros de OPC con w/c=0.45.	49
Figura 3.21 Efecto del aumento del volumen de árido en morteros de OPC con relación agua cemento (w/c) de 0.45.	49
Figura 3.22 Definición de los diferentes factores de forma que describen la esfericidad de las partículas de árido.	50
Figura 3.23 Efecto de la forma de las partículas en la variación de la viscosidad.	51
Figura 3.24 Influencia del efecto de la forma de las partículas y de la cantidad de árido en los parámetros reológicos.	51
Figura 3.25 Efecto de la distribución granulométrica del árido en la reología de mortero con relación agua/cemento=0.5 y relación árido/cemento=2; F.M. es el módulo de finura del árido (cuanto mayor es F.M., más grueso es el árido).	54
Figura 3.26 (a) Primer edificio residencial construido con hormigones de escoria activada alcalinamente, Berezina Street 2, Lipetsk, Rusia, 1987-1989. (b) Edificio residencial de 9 pisos en Mariupol, Ucrania, 1960. (c) Canalización construida entre 1962-1964. (d) Traviesas de hormigón producido por activación alcalina de escorias, línea Moscú-San Petersburgo (Rusia), 1989. (e) Instituto de Cambio Global (GCI) de la Universidad de Queensland (Australia), 2013. (f) Casa en Charlotte (EE.UU), 2013. (g) Aeropuerto Brisbane West Wellcamp, (Australia), 2016. (h) Plaza Ekka en Brisbane (Australia), 2014. (i) Rompeolas norte en Port Kembla (Australia, 2018).	59

Figura 3.27 Esquema de la estructura del producto C–A–S–H. Las esferas de colores azul, rojo, verde, blanco y amarillo representan Si, O, Ca, H y Al, respectivamente.	63
Figura 3.28 Influencia del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y la naturaleza de las escorias en las resistencias mecánicas AASWG.	66
Figura 3.29 Influencia del tiempo de inmersión en ácido para las pastas de cemento Portland (OPC) y pastas de escoria activadas alcalinamente (AAS) a) Ácido nítrico b) Ácido acético.	68
Figura 3.30 Centrales termoeléctricas españolas.	70
Figura 3.31 Estructura tridimensional de N–A–S–H.	72
Figura 3.32 Cantidad de sílice soluble de la escoria (en % en peso) en función del pH de la disolución activadora.	78
Figura 3.33 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores cuando la concentración del activador es 4% de Na_2O por masa de escoria: NaOH (AAS-N-4), NaOH/ Na_2CO_3 (AAS-NC-4) y <i>waterglass</i> con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.2 (AAS-Wg 1.2-4).	81
Figura 3.34 Esfuerzo de cizalla de las pastas de cemento (OPC) y de las pastas de escoria activada alcalinamente NaOH (AAS-N) y NaOH/ Na_2CO_3 (AAS-NC) con diferente concentración del activador: (A) 3% Na_2O ; (B) 5% Na_2O .	82
Figura 3.35 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con <i>waterglass</i> (AAS-Wg) con diferente módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y diferente concentración del activador: (A) 3% Na_2O por masa de escoria; (B) 4% Na_2O por masa de escoria; (C) 5% Na_2O por masa de escoria.	82
Figura 3.36 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores: A) AAS WG comercial, AAS N/C-glass y AAS N/C-glass+10%; B) AAS N/C-glass.	84
Figura 3.37 Esfuerzo de cizalla para las pastas de ceniza activada alcalinamente a diferente temperatura.	87
Figura 4.1 Imagen de una partícula con su perímetro del casco señalado en rojo.	115
Figura 4.2 Volumen diferencial de partículas (%) y volumen acumulado en función del tamaño de las mismas para las muestras de BFS, FA y OPC.	121
Figura 4.3 Difractograma de rayos X de la escoria anhidra (BFS). Ak = akermanita; Gh = gehlenita.	124
Figura 4.4 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra (BFS).	125
Figura 4.5 Espectros de RMN-MAS de la escoria anhidra (BFS) (a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.	125
Figura 4.6 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes la escoria (BFS).	126

Figura 4.7 Micrografía MEB de la escoria anhidra; (a) 8000 aumentos; (b) 50000 aumentos.	127
Figura 4.8 Difractograma de rayos X de la ceniza volante (FA). Mu = mullita; Q = cuarzo; M = magnetita; H = hematita.	128
Figura 4.9 Espectro de FTIR correspondiente a la ceniza volante anhidra (FA).	129
Figura 4.10 Espectros de RMN-MAS de la ceniza volante (FA) (a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.	130
Figura 4.11 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes a la ceniza volante (FA).	130
Figura 4.12 Micrografía SEM de la ceniza volante anhidra; (a) 8000 aumentos; (b) 40000 aumentos.	131
Figura 4.13 Difractogramas del cemento Portland (OPC); G = yeso; A = C_3S ; B = C_2S ; F = C_4AF ; C = C_3A ; Y = calcita.	132
Figura 4.14 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma de la muestra de cemento 52.5R.	132
Figura 4.15 Espectros de FTIR correspondientes al cemento Portland CEM I 52.5R.	133
Figura 4.16 Espectros de RMN-MAS del cemento Portland (OPC) (a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.	134
Figura 4.17 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes al cemento Portland (OPC).	135
Figura 4.18 Micrografía SEM del cemento anhidro; (a) 8000 aumentos; (b) 50000 aumentos.	135
Figura 4.19 Distribución inicial del tamaño de partícula de los áridos: silíceo (S); Calizo (C); Reciclado (R).	136
Figura 4.20 Imágenes de los tres áridos analizados. Fracción granulométrica de 1 mm.	138
Figura 4.21 Contorno de las partículas de los áridos analizados.	139
Figura 4.22 Difractogramas de los áridos: (a) Silíceo (S); (b) Calizo (C); (c) Reciclado (R). Q = cuarzo; X = microclina; D= dolomita; Z=Moscovita; Y = calcita	140
Figura 4.23 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido silíceo (S); Rojo= Cuarzo; Negro= Microclina. Rwp= 0.0237	141
Figura 4.24 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido calizo (C); Negro= Dolomita. Rwp= 0.0253	141
Figura 4.25 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido reciclado (R); Negro= Dolomita; Rojo= Calcita; Azul= Moscovita; Verde= Cuarzo. Rwp= 0.0286	142

Figura 4.26 Espectros de FTIR correspondientes a los áridos: (a) Silíceo (S); (b) Calizo (C); (c) Reciclado (R).	143
Figura 5.1 Mesa de sacudidas con el molde troncocónico y medida del diámetro.	158
Figura 5.2 Reómetro rotacional Viskomat NT.	159
Figura 5.3 Perfil del ensayo a velocidad constante de 100 rpm.	159
Figura 5.4 a) Esquema del ensayo de <i>Stress Growth Test</i> (SGT) realizado en Viskomat NT b) Ejemplo del ensayo de SGT y el valor de $\tau_{\text{estático}}$.	160
Figura 5.5 Perfil de la prueba de curva de flujo (FCT).	161
Figura 5.6 a) Prensa de rotura de probetas b) Molde para probetas de morteros 4 x 4 x 16 cm.	162
Figura 5.7 Valores del diámetro de torta o spread (mm) frente a la relación L/ST. a) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, b) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 c) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 3:1.	169
Figura 5.8 Relación L/S_T mínima para obtener un mortero plástico a las diferentes relaciones árido/precursor o conglomerante.	170
Figura 5.9 Resultados del ajuste lineal de spread (mm) frente a la fracción de sólidos (en volumen) para cada relación árido/precursor o conglomerante. a) Morteros AAS-N4, b) Morteros AAS-WG4, c) Morteros AAFA-8M, d) Morteros AAFA-10M, e) Morteros AAFA-10M+15WG, f) Morteros OPC.	172
Figura 5.10 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cemento (OPC) y escorias activadas alcalinamente (AAS).	175
Figura 5.11 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cenizas activadas alcalinamente (AAFA).	176
Figura 5.12 Tiempo al que se produce el incremento del esfuerzo de cizalla frente a la fracción de sólidos (en volumen) de AAS-WG4 para las diferentes relaciones árido/escoria (1:1, 2:1 y 3:1).	178
Figura 5.13 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo (a velocidad constante de 100 rpm) en los morteros de AAS-WG4 a una relación $L/S=0.55$ y diferente relación árido/escoria (1:1, 2:1, 3:1).	179
Figura 5.14 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cenizas activadas alcalinamente (AAFA) a igualdad de fracción de sólidos.	180
Figura 5.15 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático (Pa) frente al valor del diámetro de torta o spread (mm) para los morteros 2:1. a) Escala lineal de $\tau_{\text{estático}}$ b) Escala logarítmica de $\tau_{\text{estático}}$.	182

Figura 5.16 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático (Pa) frente a la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros 2:1.	184
Figura 5.17 Curva de flujo (FCT) de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 y relación L/ST de 0.18 con un ajuste lineal ($T = g + hN$) a) Morteros OPC, AAS-N4 y AAS-WG4 b) Morteros AAFA-8M, AAFA-10M y AAFA-10M + 15WG.	185
Figura 5.18 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la fracción de sólidos para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.	188
Figura 5.19 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros con relación árido/precursor de 2:1, ensayados a 7 días respecto a: a) la relación L/S_T y b) el valor de diámetro de la torta o spread obtenido.	190
Figura 5.20 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante de 2:1, ensayados a 7 días respecto a la fracción de sólidos en volumen.	192
Figura 5.21 Distribución del tamaño de partícula del árido silíceo (S) con diferente diámetro máximo de árido (D_{max} 2 mm, D_{max} 1 mm y D_{max} 0.5 mm) mediante tamizado diferencial manual.	196
Figura 5.22 Valor de la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o spread de 150 ± 10 mm).	198
Figura 5.23 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ) y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo diferente granulometría.	201
Figura 5.24 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros con diferente granulometría del árido: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.	203
Figura 5.25 Ensayo de curva de flujo de los morteros variando el diámetro máximo del árido silíceo con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$) para: a) Morteros de AAS b) Morteros de AAFA y c) Morteros de OPC.	205
Figura 5.26 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula. a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.	208
Figura 5.27 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y el esfuerzo umbral de cizalla estático para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo diferente granulometría.	208
Figura 5.28 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento. Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.	209
Figura 5.29 Densidad de los morteros en estado endurecido.	210

Figura 5.30 a) Resistencias a flexión b) Resistencias a compresión; a 7 días con Dmax 2mm, Dmax 1mm y Dmax 0.5 mm.	210
Figura 5.31 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros ensayados a 7 días respecto a la densidad de empaquetamiento.	211
Figura 5.32 Correlación existente entre el porcentaje de huecos y los factores f-aspecto y f-esfericidad en los áridos estudiados.	215
Figura 5.33 Valor de la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o spread de 150 ± 10 mm) a) 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R), b) Porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.	218
Figura 5.34 Valores de la densidad en estado fresco frente al porcentaje de sustitución de árido silíceo por árido reciclado.	219
Figura 5.35 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ) y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con a) 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R), b) Porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.	220
Figura 5.36 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros con áridos con diferente naturaleza: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.	221
Figura 5.37 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.	222
Figura 5.38 Valores del esfuerzo de cizalla inicial y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R).	223
Figura 5.39 Ensayo de curva de flujo de los morteros con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$), variando el 100% en peso de la naturaleza del árido: a) morteros con árido silíceo b) morteros con árido calizo y c) morteros con árido reciclado.	226
Figura 5.40 Ensayo de curva de flujo de los morteros con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$), variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado: a) morteros de AAS-WG b) morteros de AAFA-10M y c) morteros de OPC.	227
Figura 5.41 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) cuando se reemplaza el árido silíceo (S) por reciclado (R) variando el porcentaje de sustitución (en peso).	230
Figura 5.42 Variación del valor de la viscosidad plástica (μ) cuando se reemplaza el árido silíceo (S) por reciclado (R) variando el porcentaje de sustitución (en peso).	230

Figura 5.43 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con 100% de árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% de árido reciclado (R). a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.	231
Figura 5.44 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con sustitución del árido silíceo por reciclado: 10% R (90%S+10%R), 20% R (80%S+20%R) y 50% R (50%S+50%R). a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.	232
Figura 5.45 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y $\tau_{\text{estático}}$ para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con: a) sustitución total b) sustitución parcial del árido silíceo por reciclado: 10% R (90%S+10%R), 20% R (80%S+20%R) y 50% R (50%S+50%R).	233
Figura 5.46 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento para los morteros con 100% de árido silíceo (S), calizo (C) y reciclado (R). Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.	234
Figura 5.47 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento para los morteros con sustitución parcial del árido silíceo por reciclado. Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.	235
Figura 5.48 Densidad de los morteros en estado endurecido a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.	235
Figura 5.49 Resistencias a flexión a 7 días de los morteros a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.	237
Figura 5.50 Resistencias a compresión a 7 días de los morteros a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.	237
Figura 5.51 Resistencias a compresión a 7 días de los morteros frente a la densidad de empaquetamiento a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.	239
Figura 6.1 Comportamiento reológico de las pastas de escorias con 4% Na_2O ensayadas a una velocidad de 100 s^{-1} . a) Evolución de la viscosidad aparente en función del tiempo b) Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo.	258
Figura 6.2 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de escorias AAS-N, AAS-NC y AAS-WG ensayadas a una velocidad de 100 s^{-1} para ver el efecto de la concentración: a) 4% Na_2O y b) 5% Na_2O .	258
Figura 6.3 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de escorias AAS-N, AAS-NC y AAS-WG ensayadas a una velocidad de 200 s^{-1} para ver el efecto de la concentración: a) 4% Na_2O y b) 5% Na_2O .	261

Figura 6.4 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a velocidad de giro constante: a) 4% Na ₂ O y 100 s ⁻¹ , b) 5% Na ₂ O y 100 s ⁻¹ , c) 4% Na ₂ O y 200 s ⁻¹ , d) 5% Na ₂ O y 200 s ⁻¹ .	262
Figura 6.5 Geometría de la varilla agitadora: varilla agitadora A y varilla agitadora B.	263
Figura 6.6 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a velocidad de giro constante de 100 s ⁻¹ para ver el efecto de la geometría de la varilla y la velocidad del amasado inicial.	265
Figura 6.7 Evolución del esfuerzo de cizalla y del torque en función del tiempo en las pastas AAS-WG4-1.5 ensayadas a velocidad de giro constante de 100 s ⁻¹ en diferentes reómetros.	267
Figura 6.8 Resultados calorimétricos de la pasta de AAS-WG4-1.5 amasada de forma externa (con varilla B) y amasado interno. a) Velocidad de evolución del calor de hidratación b) Calor acumulado de hidratación.	270
Figura 6.9 Ampliación la velocidad de evolución del calor de hidratación para observar las primeras horas de reacción. 1: Pérdida de fluidez de la pasta de acuerdo a la Figura 6.6; 2: Inicio del fraguado; 3: Fin del fraguado.	271
Figura 6.10 Reacción existente al mezclar la disolución activadora (<i>waterglass</i> con una concentración del 4% Na ₂ O y un módulo SiO ₂ /Na ₂ O=1.5) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:1.	273
Figura 6.11 Polímero formado al mezclar la disolución activadora y los disolventes orgánicos.	273
Figura 6.12 Espectros de FTIR de la disolución de <i>waterglass</i> y de los polímeros formados al mezclar la disolución activadora de <i>waterglass</i> con los disolventes orgánicos: a) Etanol, b) Acetona, c) Isopropanol.	275
Figura 6.13 Volumen diferencial de partículas (%) en función del tamaño de las partículas para las muestras de AAS-WG a los 12 minutos de reacción en función del medio de suspensión (agua, etanol e isopropanol).	276
Figura 6.14 Micrografías MEB de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción, congelada con acetona-etanol.	277
Figura 6.15 Micrografías MEB de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción congelada con N ₂ líquido.	278
Figura 6.16 Micrografías MEB de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 23 minutos de reacción congelada con H ₂ O + desecador, H ₂ O + N ₂ líquido, y H ₂ O + isopropanol.	280
Figura 6.17 Representación de las curvas de ATD (°C/mg) y TG (%) para los diferentes métodos de congelación: a) Acetona-etanol, b) N ₂ líquido, c) H ₂ O + desecador, d) H ₂ O + isopropanol.	283
Figura 6.18 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra y a las pastas congeladas a 48 horas.	285

Figura 6.19 Escoria anhidra y pastas de AAS-WG4-1.5 (12 minutos, 46 minutos y 5 horas de reacción). a) Representación de la curva de ATD, b) Representación de la curva de TG (líneas discontinuas) y de la curva de DTG (líneas continuas).	287
Figura 6.20 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra y a las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.	289
Figura 6.21 Difractogramas de DRX de la escoria anhidra y de las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.	291
Figura 6.22 Deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con <i>waterglass</i> .	292
Figura 6.23 Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la pasta anhidra y de las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.	293
Figura 6.24 Micrografías MEB tomadas a 8000 aumentos de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.	294
Figura 6.25 Micrografías MEB tomadas a 50000 aumentos de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.	294
Figura 6.26 Mecanismo de floculación de la pasta de escoria activada con <i>waterglass</i> . a) Tiempo de amasados típicos utilizados en pastas de OPC, b) Tiempos de amasados prolongados.	297
Figura A.1 a) Viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1; b) Reómetro rotacional Viskomat NT.	318
Figura A.2 Curvas de flujo del glicerol medida en el reómetro Haake Rheowin Pro RV1.	319
Figura A.3 Curvas de flujo del glicerol medida en el reómetro Viskomat NT.	320
Figura A.4 Representación del $\ln \tau$ frente al \ln de $\dot{\gamma}$ de la disolución CMC medida en el reómetro Haake Rheowin Pro RV1.	321
Figura A.5 Representación del $\ln \tau$ frente al \ln de $\dot{\gamma}$ de la disolución CMC medida en el reómetro Viskomat NT.	322
Figura C.1 Reacción existente al mezclar la disolución activadora (<i>waterglass</i> con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:10.	329
Figura C.2 Reacción existente al mezclar la disolución activadora (<i>waterglass</i> con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:20.	329
Figura D.1 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de AAFA velocidad de: a) 100 s^{-1} y b) 200 s^{-1} .	333

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Parámetros reológicos de las pastas (los coeficientes de variación se indican entre paréntesis).	44
Tabla 3.2 Factores que influyen en los parámetros reológicos.	56
Tabla 3.3 Composición química de la escoria de alto horno.	61
Tabla 3.4 Energía de activación de las reacciones de activación de las cenizas volantes.	87
Tabla 4.1 Distribución de tamaño de partícula de la escoria (BFS), ceniza volante (FA) y cemento (OPC).	121
Tabla 4.2 Superficie específica Blaine de la escoria (BFS), ceniza volante (FA) y cemento (OPC).	121
Tabla 4.3 Composición química (% en peso) de la escoria (BFS).	122
Tabla 4.4 Índices de basicidad (p), índices de hidraulicidad (F) y grado de despolimerización (DP) de la escoria (BFS).	123
Tabla 4.5 Composición química (% en peso) de la ceniza volante (FA).	127
Tabla 4.6 SiO ₂ y Al ₂ O ₃ reactivo contenido en la ceniza volante (FA).	127
Tabla 4.7 Composición química (% en peso) del cemento (OPC).	131
Tabla 4.8 Granulometría inicial del árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado hormigón (R).	137
Tabla 4.9 Humedad, absorción de agua, densidad de los áridos: árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado hormigón (R).	137
Tabla 4.10 Forma de las partículas de diferentes áridos expresados como f-aspecto, f-esfericidad y f-convexidad.	138
Tabla 4.11 Composición química (% en peso) del árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado (R).	139
Tabla 4.12 Composición mineralógica cuantitativa los áridos (% en peso).	140
Tabla 5.1 Nomenclatura y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.	154
Tabla 5.2 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros de AACMs para determinar el efecto naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido.	155
Tabla 5.3 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros de OPC, utilizados como referencia en el estudio del efecto naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido.	156

Tabla 5.4 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto de la granulometría del árido.	156
Tabla 5.5 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto de la naturaleza del árido.	156
Tabla 5.6 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto del reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado.	157
Tabla 5.7 Unidades relativas y unidades fundamentales de los reómetros.	162
Tabla 5.8 Valores de los coeficientes de calibración.	163
Tabla 5.9 Valor de la relación L/S y L/S _T para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.	166
Tabla 5.10 Valor de la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.	166
Tabla 5.11 Valor del diámetro de la torta (o <i>spread</i> (mm)) obtenidos para la relación L/S de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.	168
Tabla 5.12 Valores esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.	181
Tabla 5.13 Valores esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.	185
Tabla 5.14 Valores viscosidad plástica (μ) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.	185
Tabla 5.15 Resistencias mecánicas a flexión y a compresión de los morteros 2:1.	189
Tabla 5.16 Distribución del tamaño de partícula del árido silíceo (S), mediante tamizado diferencial manual.	195
Tabla 5.17 Humedad, absorción de agua, densidad, densidad aparente y porcentaje de vacíos intergranulares (EN 1097-3 y EN 1097-6) del árido silíceo con diferente granulometría.	196
Tabla 5.18 Nomenclatura de los morteros preparados con árido silíceo con diferente granulometría.	197
Tabla 5.19 Valores de la relación L/S, <i>spread</i> y densidad en estado fresco para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula.	198
Tabla 5.20 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ), valores de la ratio de vacíos o huecos y el valor del volumen de sólidos (V_s) para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula.	201

Tabla 5.21 Valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ , en unidades fundamentales, para los morteros de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo y diferente diámetro máximo de partícula.	205
Tabla 5.22 Distribución del tamaño de partícula de los áridos utilizados en la preparación de morteros con áridos de diferente naturaleza: árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado (R).	215
Tabla 5.23 Humedad, absorción de agua, densidad, densidad aparente y porcentaje de vacíos intergranulares de los áridos con la misma granulometría.	215
Tabla 5.24 Nomenclatura de los morteros preparados según la naturaleza del árido.	216
Tabla 5.25 Valores de la relación L/S, <i>spread</i> y densidad en estado fresco para los morteros 2:1 de OPC, AAS-WG y AAFA-10M variando la naturaleza 100% del árido: silíceo (S), calizo (C) y reciclado (R) y con sustitución parcial del árido silíceo por árido reciclado en diferentes proporciones (90:10; 80:20 y 50:50).	217
Tabla 5.26 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ), de la ratio de vacíos o huecos y del volumen de sólidos (V_s) para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido de diferente naturaleza.	219
Tabla 5.27 Valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ , en unidades fundamentales, para los morteros de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo, árido calizo y árido reciclado.	225
Tabla 6.1 Nomenclatura de las pastas de escoria activada alcalinamente y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.	260
Tabla 6.2 Composición de óxidos determinada mediante EDX de la escoria anhidra y la pasta AAS-WG4-1.5 congelada la reacción a los 12 minutos con N_2 .	285
Tabla 6.3 Superficies específicas determinadas por el método BET de las muestras de AAS-WG dependiendo del método de congelación utilizado.	287
Tabla 6.4 Pérdida o ganancia de masa obtenida a partir de la curva TG para las muestras a 8, 12 y 23 minutos congeladas por los diferentes métodos.	290
Tabla 6.5 Pérdida de masa (%) de la escoria anhidra y pastas de AAS-WG4-1.5 a diferentes tiempos de reacción obtenidos a partir de la curva.	294
Tabla 6.6 Deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con <i>waterglass</i> .	299
Tabla 6.7 Composición química de la fase acuosa de las pastas de AAS-WG4-1.5 a diferentes tiempos de reacción.	301
Tabla A.1 Valores de los coeficientes de calibración.	323
Tabla D.1 Nomenclatura y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.	332

RESUMEN

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE CEMENTOS Y MORTEROS ACTIVADOS ALCALINAMENTE. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

El desarrollo de nuevos cementos más eco-eficientes que el cemento Portland convencional (OPC) es esencial para alcanzar el objetivo de desarrollo sostenible propuesto por la Organización de las Naciones Unidas (ONU). Dentro de este grupo de nuevos cementos se encuentran los denominados cementos activados alcalinamente (*Alkali-Activated Cements*, AACs), que se obtienen mediante la reacción de aluminosilicatos (fundamentalmente residuos o subproductos industriales, como escorias de horno alto y/o cenizas volantes) con disoluciones fuertemente alcalinas. Los morteros y hormigones preparados con los AACs han demostrado poseer características de ecoeficiencia energética y medioambiental, además de presentar excelentes propiedades mecánicas y durabilidad. A pesar de las innumerables ventajas de AACs, la utilización de estos materiales en el sector de la construcción es aún escaso debido a barreras comerciales y a que todavía existe un insuficiente conocimiento y control del comportamiento reológico de sus morteros y hormigones, siendo fundamental e imprescindible este conocimiento para poder establecer unos criterios de fabricación y su puesta en obra final.

En el comportamiento reológico de morteros y hormigones de AACs juega un papel fundamental, no solo el tipo de precursor (cementos de escorias activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Slag* (AAS) o cementos de cenizas volantes activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Fly Ash* (AAFA)) sino también sus condiciones de activación, las relaciones líquido/sólido y árido/precursor, la presencia de aditivos, y la granulometría y naturaleza de los áridos empleados. Muchas investigaciones se han centrado en estudiar cómo influyen estos factores en el comportamiento reológico de los sistemas de OPC, no existiendo, hasta el momento, bibliografía que aborde el comportamiento reológico de morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars- AACMs*).

Además, estudios previos han revelado que las pastas, morteros y hormigones de AAS activados con silicato sódico hidratado (*waterglass*), presentan pérdidas de trabajabilidad muy rápidas y comportamientos reológicos anómalos. Estos fenómenos se han asociado a la formación de productos de reacción iniciales, que, hasta la fecha, no han sido identificados.

Por tanto, los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral han sido:

1. Determinar y evaluar cómo afectan los factores que intervienen en el proceso de producción de AACMs en su comportamiento reológico en estado fresco y establecer su influencia en estado endurecido.
2. Estudiar el comportamiento reológico de las pastas de AAS, con el fin de identificar, por primera vez, los productos de reacción temprana en las pastas de escorias vítreas de horno alto activadas alcalinamente con *waterglass* (AAS-WG), de manera que se pueda explicar el origen de la rápida pérdida de fluidez de estos cementos.

Para poder abordar el primer objetivo se han determinado las propiedades reológicas y mecánicas de morteros de AAS y AAFA cuando se modifican diferentes factores (naturaleza del precursor, naturaleza y concentración del activador alcalino, relación árido/precursor, granulometría del árido y naturaleza del árido). Los resultados se compararon con los obtenidos por morteros de OPC en igualdad de condiciones de preparación. Los resultados revelan que, en los morteros de AACMs y OPC, una disminución de la relación líquido/sólido o un aumento del contenido de áridos o la utilización de áridos con reducida distribución granulométrica originan un aumento de los parámetros reológicos y una disminución de la trabajabilidad de estos morteros. Asimismo, todos los morteros estudiados, desarrollan bajas resistencias mecánicas cuanto mayor es la relación líquido/sólido utilizada o cuando se preparan morteros con áridos que presentan una reducida distribución de tamaños de partícula. Los resultados afirman que variaciones en el contenido de árido, en la relación líquido/sólido y en la granulometría del árido afectan más a la trabajabilidad y a las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs que a los morteros de OPC. Cambios en la naturaleza del árido afectan de igual manera a la trabajabilidad de los morteros de AACMs y de OPC. En todos los morteros, se han obtenido menores valores de la viscosidad plástica y esfuerzo de cizalla umbral al incrementar la esfericidad de las partículas del árido. La presencia de árido reciclado afecta negativamente a la fluidez de los morteros debido a la forma angular y a la superficie rugosa que poseen sus partículas. Dentro de los morteros de AACMs, la utilización de *waterglass* y/o un aumento de la concentración del activador producen pérdidas de fluidez principalmente cuando el precursor es escoria. Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de los morteros de

AAS-WG exhiben una señal cuyo tiempo de aparición se retrasa al aumentar las relaciones líquido/sólido y árido/escoria empleadas, y al utilizar árido con partículas más angulares. Sin embargo, la granulometría del árido no modifica la posición del máximo de la señal.

Para alcanzar el segundo objetivo, en primer lugar se ha profundizado en el conocimiento del comportamiento reológico de pastas de AAS. Asimismo, se ha desarrollado una nueva metodología que nos permite detener los procesos reactivos de las pastas de AAS-WG a edades tempranas, garantizándonos la conservación de su microestructura para su posterior estudio y caracterización. Los resultados han confirmado que las pastas de AAS-WG presentan un comportamiento reológico muy diferente al que presentan las pastas de OPC y las pastas de escorias activadas con NaOH y NaOH/Na₂CO₃, necesitando amasados más prolongados para aumentar la fluidez de las pastas de AAS-WG. Además, se ha identificado que el anómalo comportamiento reológico que sufren las pastas de AAS-WG es debido a la formación inicial de un gel alumino-silicato con alto grado de polimerización. A tiempos más largos de reacción este primer gel evoluciona a un producto C–A–S–H con mayor orden estructural a corto alcance.

Como resultado final del estudio realizado en esta Tesis Doctoral se ha podido comprobar que es necesario tener un control cuidadoso de la formulación de AACMs, controlando el activador utilizado, el contenido de líquido, la granulometría, textura y forma de los áridos utilizados. Para mejorar la trabajabilidad y las resistencias mecánicas de los morteros de OPC y AACMs el árido debe poseer una forma redondeada y superficies de partícula lisas. Finalmente, en el caso de utilizar morteros de AAS-WG es obligatorio la realización de amasados más prolongados para aumentar la fluidez.

ABSTRACT

The development of more eco-efficient cements than ordinary Portland cement (OPC) is essential to achieve the goal of sustainable development proposed by the United Nations Organization (UNO). Alkali-Activated Cements (AACs) are eco-efficient cements obtained by the reaction of aluminosilicates (mainly waste or industrial by-products, such as blast furnace slag and/or fly ash) with highly alkaline solutions. AAC mortars and concrete have excellent mechanical properties and durability. Despite of the innumerable advantages of AACs, the use of these materials in the construction sector is still scarce because of trade barriers such as the insufficient knowledge and control of the rheological behaviour of AAC mortars and concretes.

The rheological behaviour of AAC mortars and concrete depends on the type of precursor (Alkali-Activated Slag (AAS) or Alkali-Activated Fly Ash (AAFA)) and the activation conditions such as the liquid/solid ratio and aggregate/precursor ratio, the presence of admixtures, and the granulometry and nature of the aggregates. Many researches have focused on studying how these factors influence the rheological behaviour of the OPC systems, and there is no bibliography that addresses the rheological behaviour of Alkali-Activated Cement Mortars (AACMs).

In addition, previous studies have revealed that pastes, mortars and concrete of hydrated sodium silicate (waterglass) - AAS show very quick flow loss and anomalous rheological behaviours. These phenomena have been related to the formation of initial reaction products, which, to date, have not been identified.

Therefore, the main objectives of this Doctoral Thesis have been:

1. Determine and evaluate how the different parameters involved in the production process of AACMs impact their rheological behaviour in the fresh state and their mechanical strength.
2. Study the rheological behaviour of AAS pastes, in order to identify, for the first time, the early reaction products in the waterglass-activated slag pastes (AAS-WG), so that can explain the scientific reason of the rapid loss of fluidity of these cements.

In order to achieve the first objective, AAS and AAFA mortars have been prepared considering different parameters such as nature of the precursor, nature and concentration of the alkaline activator, aggregate/precursor ratio, the granulometry and nature of the aggregates used. The results were compared with those obtained for OPC mortars under equality of preparation

conditions. The results showed that, in mortars of AACMs and OPC, a decrease in the liquid/solid ratio or an increase in the content of aggregates or the use of aggregates with a narrower particle size distribution cause an increase in the rheological parameters and a decrease in the workability of these mortars. Moreover, mechanical strength of mortars decreases with the increase of the liquid/solid ratio and with the use of aggregates with a narrow particle size distribution. AACM mortars are less robust than OPC mortars, in terms of rheology and mechanical strength, with respect to changes in aggregate content, liquid/solid ratio and granulometry. However, modifications of the nature of the aggregate have the same impact on the workability of AACMs and OPC mortars. In general, lower values of plastic viscosity and yield stress have been obtained by increasing the sphericity of the aggregate particles. The presence of recycled aggregate negatively affects the flowability of mortars due to the angular shape and rough surface of their particles. In AACMs, the use of waterglass and/or an increase in the concentration of the activator induces a loss of fluidity, mainly when slag is used as precursor. In general, a quick increase of the yield stress occurs in AAS-WG pastes treated under constant shear rate. The time of appearance of this increase is delayed by increasing liquid/solid and aggregate/slag ratios, and by using aggregate with more angular particles. However, the granulometry of the aggregate does not modify the position of the maximum of the signal.

To reach the second objective of this Thesis, we have first gained new knowledge on the rheological behaviour of AAS pastes at room temperature. Likewise, a new methodology has been developed to stop the reaction process of the AAS-WG pastes, preserving of the microstructure of the early pastes. The results have confirmed that AAS-WG pastes have a very different rheological behaviour compared to OPC pastes and NaOH-AAS and NaOH/Na₂CO₃-AAS. In particular, WG-AAS pastes required longer mixing time to reach an optima fluidity. Furthermore, the formation of an initial alumino-silicate gel with a high degree of polymerization has been identified to cause the quick flow loss of AAS-WG pastes. At longer reaction times, this gel evolves into C–A–S–H with greater short-range structural order.

As a final result of the study carried out in this Doctoral Thesis, it has been verified that it is necessary to have a careful control of the mix design of AACMs in terms of nature of the activator, the liquid content and the granulometry, texture and shape of the aggregates. To improve the workability and mechanical strength of OPC and AACM mortars, the aggregate must have a rounded shape and smooth particle surfaces. Finally, in the case of using AAS-WG mortars, it is mandatory to carry out an extended mixing process to increase fluidity.

ABREVIATURAS

Nomenclatura empleada en la química del cemento:

C = CaO	A = Al ₂ O ₃	H = H ₂ O	M = MgO	K = K ₂ O
S = SiO ₂	F = Fe ₂ O ₃	s = SO ₃	N = Na ₂ O	P = P ₂ O ₅

C₃S = Silicato tricálcico

C₃A = Aluminato tricálcico

C₂S = Silicato bicálcico

C₄AF = Ferrito-aluminato tetracálcico

C-S-H = Silicato cálcico hidratado

C-A-S-H = Silicoaluminato cálcico hidratado

N-A-S-H = Silicoaluminato sódico hidratado

OPC = Cemento Portland (*Ordinary Portland Cement*)

BFS = Escoria vítrea de horno alto (*Blast Furnace Slag*)

FA = Ceniza volante (*Fly Ash*)

AACs = Cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cements*)

AACMs = Morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cements Mortars*)

AAS = Escoria activada alcalinamente (*Alkali- Activated Slag*)

AAFA = Ceniza volante activada alcalinamente (*Alkali- Activated Fly Ash*)

AAS-N = Escoria activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH

AAS-NC = Escoria activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH/ Na₂CO₃

AAS-WG = Escoria activada alcalinamente con una disoluciones de *Waterglass* (Na₂SiO₃·nH₂O)

AAFA-8M = Ceniza volante activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH 8M

AAFA-10M = Ceniza volante activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH 10M

AAFA-10M+15WG = Ceniza volante activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH 10M con 15% *waterglass*

Para las pastas y morteros de escoria activada alcalinamente, el número asociado detrás de la nomenclatura indica la concentración de Na_2O (4% ó 5%) en masa de escoria. Además, la nomenclatura de las pastas y morteros de escorias activadas con *waterglass* muestran un número adicional que corresponde al módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (0.8, 1.2, 1.5, 2) presente en la disolución. A continuación se muestran algunos ejemplos:

AAS-N5 = Escoria activada alcalinamente con una disoluciones de NaOH con un 5% de concentración de Na_2O

AAS-WG4-1.5 = Escoria activada alcalinamente con una disoluciones de *waterglass* con un 4% Na_2O (respecto a la masa de escoria) y un módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es 1.5

Otras abreviaturas de procedimientos experimentales y técnicas instrumentales:

P.F. = Pérdida al fuego

R.I. = Residuo insoluble

DRX = Difracción de Rayos X

FTIR = Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

ICP- AES = Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo

RMN-MAS = Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos por Spin de Ángulo Mágico

MEB = Microscopía Electrónica de Barrido

EDX = Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X

A lo largo de toda la Tesis Doctoral se emplea el punto como símbolo de separador decimal.

1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. MOTIVACIÓN

El hormigón es el material de construcción más empleado en el mundo, siendo el cemento Portland (*Ordinary Portland Cement*, OPC) su principal conglomerante. Cada año se producen más de 3000 millones de toneladas de hormigón en el mundo, alcanzándose una producción de 39 millones de toneladas en España, según datos de 2017 presentados por el Instituto Nacional de Estadística (INE, 2017). El resto del cemento producido se usa en morteros, soleras, estucos, revestimientos, estabilización de suelos y otras aplicaciones.

El éxito del cemento Portland como conglomerante se debe a su bajo coste de producción, a la fácil disponibilidad de las materias primas y a sus buenas prestaciones. En el año 2017, se produjeron en el mundo 4100 millones de toneladas de cemento (datos de Index Mundi, 2017), siendo China su mayor productor. En ese mismo año, la producción de cemento en España fue de 15 millones de toneladas (Ministerio de Economía y Empresa; Ministerio de Hacienda y Administraciones Públicas) (ver Figura 1.1). El consumo de cemento en España durante el año 2017, según datos del Departamento de Estudios de la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España (OFICEMEN, 2017), fue de 12 millones de toneladas, incrementándose un 11% con respecto al año anterior, lo que representa el mayor consumo del sector desde 2012.



Figura 1.1 Producción de cemento en España en el año 2017. Datos del Ministerio de Hacienda y Administraciones Públicas.

A pesar de las innumerables ventajas del OPC, su elevada producción conlleva claras desventajas dado que su fabricación es un proceso altamente contaminante y costoso energéticamente. La industria cementera es responsable de la emisión del 6-8% de las emisiones globales de CO₂ (Assi et al., 2018; Andrew, 2018; Barcelo et al., 2014), además de otros gases como los NO_x (4% de las emisiones globales), SO₂ (1.7% de las emisiones globales) y NH₃ (Metz, 2007; García-Gusano et al., 2015). Asimismo, la fabricación de cemento implica un elevado coste energético, con un consumo aproximado de 850 Kcal/Kg de clínker, debido al empleo de altas temperaturas (superiores a 1500 °C) en el proceso de clinkerización y a la molienda de las materias primas y de los productos finales que constituyen el cemento. Es importante señalar que la producción mundial de cemento se prevé que aumentará a más de 5000 millones de toneladas para el año 2030 (ver Figura 1.2) (OECD/IEA y Muller, N., Harnisch, J., 2008) y se estima en 19 millones de toneladas la demanda de cemento en España prevista para el año 2050 (García-Gusano et al., 2015), incrementando el impacto medioambiental.

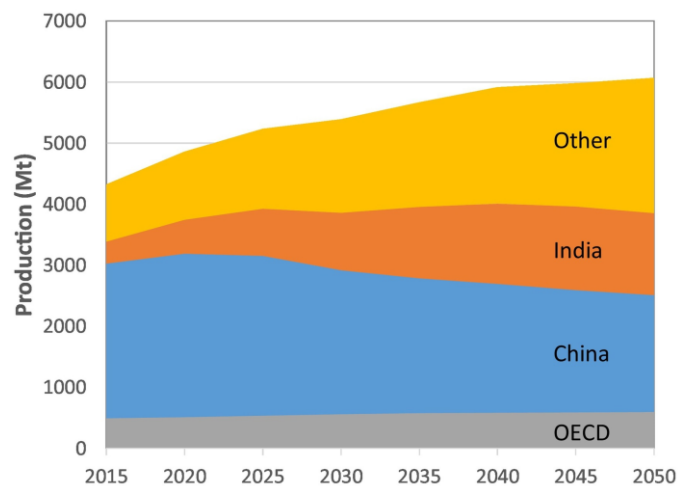


Figura 1.2 Previsiones de producción de cemento en el mundo hasta el año 2050, por regiones: *The Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), China, India y otros (Scrivener, 2016-a; UN Environment et al., 2018).

Debido a estos datos alarmantes, surge la necesidad de desarrollar nuevos cementos eco-eficientes para alcanzar el objetivo de desarrollo sostenible propuesto por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) y contribuir con la estrategia de economía circular (Comisión europea, 2014; Comisión europea, 2015; CEMBUREAU, 2016; Calleja- Crespo, 2016; Comisión europea, 2017).

Un cemento eco-eficiente es aquel que se obtiene a través de un proceso menos energético y con un menor impacto ambiental. Estos cementos deben mantener sus propiedades físico-químicas y mecánicas, siendo similares o mejores a las de un cemento Portland convencional. Dentro de estos cementos eco-eficientes podemos destacar tres grupos, aunque hay otras alternativas:

- Cementos con elevados contenidos en adiciones activas: son cementos que reutilizan residuos o subproductos industriales como adiciones activas al cemento Portland en cantidades muy superiores a las recogidas en las normativas europeas actuales. Aquí se contempla también el desarrollo de cementos mixtos con mezclas de clínker y dos o más adiciones activas (cementos binarios, ternarios, cuaternarios, etc.). Con ello se consigue reducir los contenidos de clínker y, por tanto, todos los efectos negativos energéticos y medioambientales que conlleva la fabricación de este material. Cuando la sustitución del cemento Portland por escoria es del 30 al 70% (en masa), la disminución de las emisiones de CO₂ es de 60 hasta 390 kg CO₂/t cemento y la energía térmica disminuye desde 240 a 1590 MJ/t cemento, mientras que en la energía eléctrica no se observa ninguna reducción. Para una sustitución del 25 al 35% en masa de cemento Portland por ceniza volante, las emisiones de CO₂ disminuyen desde 20 hasta 90 kg CO₂/t cemento y la energía térmica y eléctrica disminuyen hasta 400 MJ/t cemento y 15 kWh/t cemento, respectivamente. Si se sustituye del 15 al 35% en masa de OPC por puzolana, las emisiones de CO₂ disminuyen hasta 90 kg CO₂/t cemento y la energía térmica y eléctrica disminuyen hasta 360 MJ/t cemento y 3 kWh/t cemento, respectivamente (CSI/ECRA, 2017).
- Cementos belíticos o de sulfoaluminatos belíticos: son cementos que contienen en su composición bajos contenidos en fase alita, pudiendo, incluso llegar a carecer de ella. Con estos cementos se reduce la temperatura de formación del clínker (alrededor de 150 °C) y los contenidos de caliza en el crudo (puede llegar hasta un 20%). La disminución del grado de saturación de cal del crudo a valores inferiores al 85% conduce a una reducción del consumo energético del 15 al 20% y reduce las emisiones de CO₂ en torno al 20-30% (Popescu et al., 2003; Barcelo et al., 2014; Ghoraba, 2014).
- Cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cements*, AACs), cementos alcalinos o geopolímeros (Provis y Van Deventer, 2014-a): son conglomerantes resultantes de la interacción química entre disoluciones alcalinas y silicoaluminatos (con bajos y altos contenidos en calcio), utilizados como precursores, tanto de origen natural (arcillas (Chen et al., 2016)) como artificial (subproductos industriales) (Krivenko, 1992; Puertas, 1995).

Capítulo 1

Los cementos activados alcalinamente, producidos a partir de un precursor de aluminosilicato y una disolución activadora alcalina, son una clara alternativa al cemento Portland ya que su utilización proporciona ventajas económicas y medioambientales: reduce las emisiones de gases de efecto invernadero del orden del 20-30% (dependiendo de la concentración del activador), reduce el consumo energético en torno a un 30-40% y reutiliza residuos y/o subproductos industriales (Provis y van Deventer, 2009), utilizados no sólo como precursores sino también como activadores (Torres-Carrasco, 2015-d; Puertas y Torres-Carrasco, 2014-a; Fernández-Jiménez et al., 2017).

La utilización de residuos como precursores y como activadores presenta grandes ventajas medioambientales: no hay extracción de materiales en cantera, por lo que no hay un deterioro paisajístico ni se consumen recursos naturales; se eliminan y valorizan residuos mediante su reutilización y se producen menores emisiones de CO₂ a la atmosfera en comparación con los requeridos en la fabricación de cemento Portland (Habert et al., 2011; Flatt et al., 2012). En la Figura 1.3 se muestra un resumen comparativo de las emisiones de CO₂ en la producción de 1 m³ de hormigón con cemento Portland y con geopolímeros, emitiéndose 320 kg de CO₂/m³ en la producción de un hormigón de geopolímero y de 354 kg de CO₂/m³ para el hormigón de OPC (Turner y Collins, 2013).

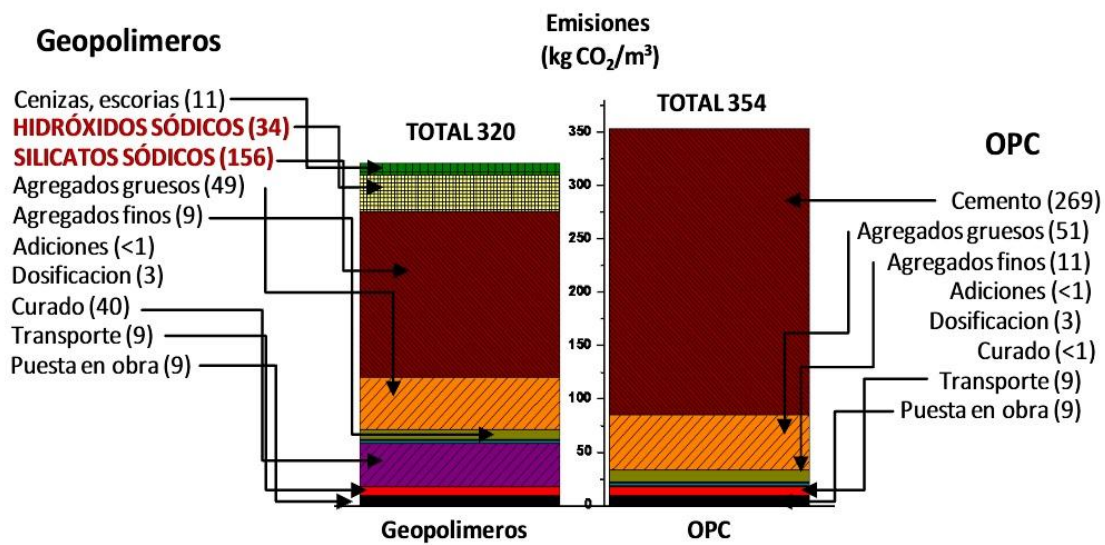


Figura 1.3 Emisiones de CO₂ en la producción de hormigón con cemento Portland (dcha) y hormigones basados en geopolímeros (izq) (Turner y Collins, 2013).

Los subproductos industriales más habituales utilizados como precursores en la preparación de cementos activados alcalinamente son las escorias vítreas de alto horno (*Alkali-Activated Slag*, AAS) y las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón (*Alkali-Activated Fly Ash*, AAFA), o incluso mezcla de ambos. Anualmente, a nivel mundial, se producen en torno a 330 Mt de escoria granular de alto horno (Scrivener, et al., 2016-a; Globalslag, 2017) y 900 Mt de cenizas volantes (Scrivener, et al., 2016-a), por lo que la fabricación de cementos y hormigones activados alcalinamente contribuye a reducir la acumulación de dichos subproductos industriales, y, por tanto, a disminuir la contaminación ambiental. No obstante, en la última década se ha observado una tendencia decreciente en la producción de escoria y de ceniza volante, y se prevé que esta tendencia continúe, por lo que nuevos precursores alternativos están siendo estudiados. Un buen precursor alternativo son las cenizas procedentes de la incineración de biomasa de restos agrícolas (caña de azúcar, cáscara de arroz y trigo) y/o forestales (hojas de bambú y de olivo) (Aprianti et al., 2015; Martirena y Monzo Balbuena, 2017), ya que han demostrado tener propiedades puzolánicas y composiciones químicas y mineralógicas adecuadas. Otro grupo de precursores alternativos, que, aun no siendo residuos ni subproductos industriales, tienen composiciones adecuadas, son las arcillas calcinadas e incluso las puzolanas naturales (Granizo et al., 2004; Provis y Bernal, 2014-b; Reig et al., 2014; Avet et al., 2018; Rakhimova y Rakhimov, 2018; Angulo-Ramírez et al., 2017; Reig et al., 2017).

Respecto a los activadores, en los últimos años se han estudiado diferentes activadores alcalinos alternativos que generan un menor impacto ambiental debido a la gestión y valorización de desechos o residuos. Un claro ejemplo es la sustitución de silicato sódico hidratado comercial (*waterglass*) por un activador alcalino basado en residuos vítreos urbanos disueltos en una disolución de NaOH / Na₂CO₃ (Puertas y Torres-Carrasco, 2014-a; Torres-Carrasco y Puertas, 2015-c; Torres-Carrasco et al., 2015-a; Torres-Carrasco et al., 2015-b; Torres-Carrasco, 2015-d), ya que la producción de *waterglass* emite gran cantidad de CO₂ a la atmosfera (ver Figura 1.3). Otras investigaciones se han centrado en utilizar como activadores disoluciones de desechos de limpieza de moldes de la industria del aluminio (Fernández-Jiménez et al., 2017), lo que permite reciclar este residuo tan peligroso. También existen estudios en los que se utilizan como activadores disoluciones de hidróxido de sodio y ceniza de cascarilla de arroz para activar metacaolín (Kamseu et al., 2017; Passuello et al., 2017).

Capítulo 1

Por otro lado, es sabido que una característica imprescindible de todo material cementante es, que además de mostrar un adecuado comportamiento mecánico-resistente y durable, tenga una buena trabajabilidad para asegurar su puesta en obra (Tattersall y Banfill, 1983; Kovler y Roussel, 2011). La trabajabilidad describe la facilidad con la que un sistema cementante recién mezclado puede transportarse, colocarse y consolidarse adecuadamente y, además, permite obtener un acabado duradero y de alta calidad de forma rápida y fácil. Para poder llevar a cabo una correcta puesta en obra, es primordial conocer y controlar el comportamiento reológico de los materiales cementantes. Unas óptimas propiedades reológicas de las pastas, morteros y hormigones en estado fresco otorgan al material unas buenas propiedades en estado endurecido. Por tanto, el conocimiento del comportamiento reológico de las pastas, morteros y hormigones es imprescindible para una buena puesta en obra (Tattersall y Banfill, 1983). Además, la reología de estos sistemas es una herramienta apropiada para determinar si el diseño de la mezcla es adecuado.

La reología de los sistemas cementantes de cemento Portland (OPC) ha sido ampliamente estudiada (Tattersall, 1991; Ferraris y Gaidis, 1992; Banfill, 2003; Koehler, y Fowler, 2003; Bager et al., 2004; Alonso et al., 2007; Westerholm et al, 2008; Mahaut et al., 2008; Petit et al., 2010; Macijauskas y Gailius, 2013; Hafid et al., 2016; González-Taboada, 2016; González-Taboada, 2018), conociéndose que los factores que afectan a su reología, y, por tanto, a la trabajabilidad, son principalmente: el contenido de agua, la relación árido/cemento, el tipo y finura del cemento, la naturaleza, granulometría y forma de los áridos, el tipo y dosificación de los aditivos, etc. La reología de OPC también se puede ver afectada por las condiciones de la mezcla (tiempo, velocidad, etc.) y por las condiciones de medida (equipo, ensayo...).

Una forma de mejorar y modificar la trabajabilidad y la reología de los materiales cementantes es incorporar aditivos, fundamentalmente aditivos plastificantes, superplastificantes y modificadores de la viscosidad, durante la fase de amasado (Aïtcin y Flatt, 2016). Debido a la utilización de estos aditivos se han desarrollado hormigones Portland de muy altas prestaciones (resistentes y ultrarresistentes), así como hormigones autocompactantes (HAC), proporcionando grandes ventajas técnicas y económicas (ahorro de agua y cemento, fundamentalmente), y contribuyendo al desarrollo sostenible del sector de la construcción. En los últimos años se ha avanzado notablemente en el conocimiento del comportamiento reológico del hormigón fresco de OPC (Banfill, 2003; Ferraris y Gaidis, 1992; González-Taboada, 2016; González-Taboada, 2018). Además, gracias al estudio de la reología de HAC, se ha podido caracterizar la capacidad de paso y la resistencia a la segregación de dichos hormigones, al mismo tiempo que se han podido optimizar las mezclas.

Gracias al conocimiento reológico de las mezclas de hormigón se han diseñado mezclas que permiten el prefabricado de piezas de hormigón (con y sin armaduras, fibras, etc...) con diferentes aplicaciones y de muy diversos tamaños, espesores, geometrías, durabilidad, etc. Las utilidades de elementos prefabricados de hormigón tienen grandes ventajas como disminuir los tiempos de construcción, disminuir el uso de mano de obra y los costes, aumentar y controlar la calidad de las estructuras, además de disminuir las molestias por ruido y la acumulación de polvo, y, por tanto, proteger el medioambiente (Tomek, 2017).

Son conocidas las excelentes propiedades mecánicas y las buenas prestaciones durables que presentan las pastas, morteros y hormigones de AACs (Aydın y Baradan, 2014; Provis y Van Deventer, 2014-a; Pacheco-Torgal et al., 2015; Varga et al., 2015-b; Puertas et al., 2018), llegando a superar en ocasiones a las propiedades de los sistemas cementantes de OPC. Sin embargo, son escasos los estudios relativos al comportamiento reológico o trabajabilidad de cementos, morteros y hormigones activados alcalinamente (Palacios, 2006; Palacios et al., 2008; Puertas et al., 2014-b; Pacheco-Torgal et al., 2015; Varga, 2015-a; Puertas et al., 2018). Estudios previos (Palacios, 2006; Puertas et al., 2014-b; Varga, 2015-a) demostraron que las pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente (AAS) y de cenizas volantes activadas alcalinamente (AAFA) presentaban un comportamiento reológico diferente dependiendo de la naturaleza y concentración del activador utilizado, debido, muy probablemente, a la nano y microestructuras desarrolladas, en los primeros instantes después de la mezcla, y que conducen a la formación de los primeros productos de reacción. Especialmente interesante es el comportamiento reológico de pastas, morteros y hormigones de AAS activadas con una disolución de silicato sódico hidratado o *waterglass* (WG). Palacios et al. (Palacios et al., 2008) y Puertas et al. (Puertas et al., 2014-b) observaron, a través de un estudio de las pastas con un reómetro a velocidad de cizalla constante (ver Figura 1.4), un incremento en el esfuerzo de cizalla, cuyo máximo parecía estar asociado con la formación de productos de reacción iniciales. Se ha demostrado que, el tiempo de aparición e intensidad del máximo depende del módulo de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) del WG utilizado y de la concentración de Na_2O (ver Figura 1.5): cuanto mayor es la concentración de Na_2O , menor fue la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ necesaria para la formación de estos productos de reacción iniciales. Además, se observó que estos morteros y hormigones presentaban una trabajabilidad complicada con tiempos de endurecimiento muy rápidos, lo que dificulta su puesta en obra (Palacios, 2006; Huanhai, et al., 1993). Palacios et al. (Palacios et al., 2008) demostraron que alargando los tiempos de amasados se mejoraba la trabajabilidad de estos sistemas.

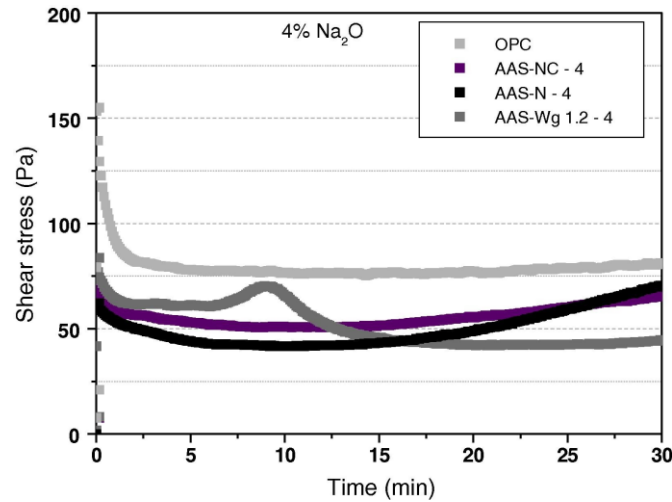


Figura 1.4 Evolución del esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores cuando la concentración del activador es 4% de Na_2O por masa de escoria: NaOH (AAS-N-4), NaOH/ Na_2CO_3 (AAS-NC-4) y *waterglass* con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.2 (AAS-Wg 1.2-4) (Puertas et al., 2014-b).

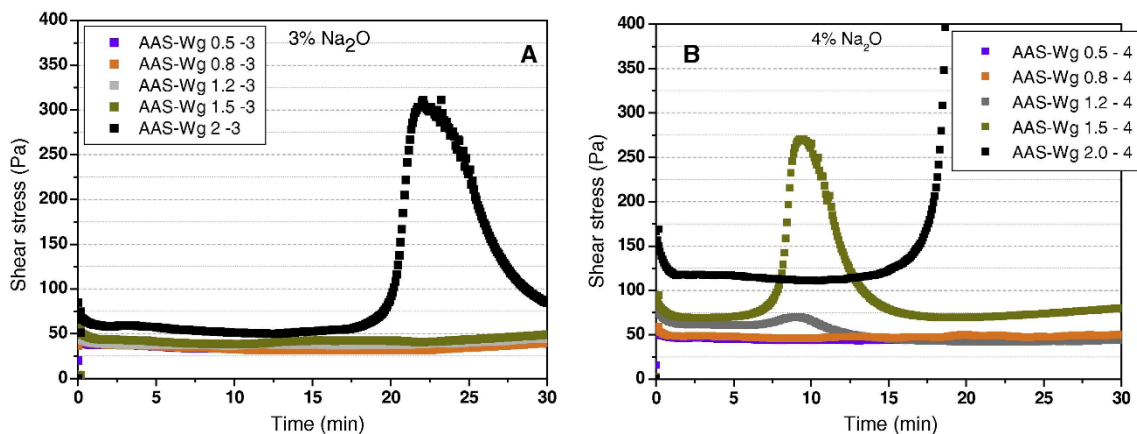


Figura 1.5 Evolución del esfuerzo de cizalla frente al tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a una velocidad de constante de 100 s^{-1} . Estudio del efecto del módulo de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) del WG utilizado y de la concentración de Na_2O (Puertas et al., 2014-b).

Sin embargo, hasta la fecha no se ha demostrado científicamente la causa del incremento del esfuerzo de cizalla que tiene efectos muy negativos, desde el punto de aplicación en obra, de las pastas, morteros y hormigones de AAS activados con WG, con fraguados a tiempos muy cortos y pérdidas de trabajabilidad muy rápidas. Varios autores (Puertas et al., 2014-b; Varga, 2015-a) apuntan a que la causa de este fenómeno es la formación de un gel C-S-H primario. Sin embargo, hasta la fecha esta interpretación no ha sido demostrada. La pregunta que nos hacemos es:

¿Cuál es la causa de ese cambio reológico y de plasticidad en las pastas, morteros y hormigones de AAS activadas con *waterglass* que dificulta su puesta en obra? Este estudio requiere de una cuidadosa caracterización nano y microestructural de los productos formados en los primeros momentos de contacto entre el precursor y el activador. Conocer la naturaleza de estos productos de reacción iniciales y trascendentes que se están formando en los primeros momentos de reacción tendrá una repercusión no solo científica sino también tecnológica y de ámbito muy práctico ya que permitirá, posiblemente, solucionar el problema que limita la puesta en obra de este tipo de materiales y así, en un futuro establecer la normativa adecuada para su implantación.

Por tanto, conocer la naturaleza nano y microestructural de estos posibles productos de reacción formados a tiempos muy cortos de reacción (en las primeras 2 horas) y su relación con el comportamiento reológico de las pastas es muy difícil. Es necesario utilizar métodos de estudio muy precisos y seguros, de tal manera que la congelación o detención de los procesos reactivos del sistema utilizado no altere esa microestructura inicial (Scrivener et. al., 2016-b). Por ello, es necesario desarrollar un protocolo de parada de los procesos reactivos, adecuado para las pastas de AAS, y la pregunta que nos planteamos es: ¿Cuáles son las condiciones de trabajo idóneas que permiten parar los procesos reactivos en las pastas de AAS y garanticen la preservación de la nano y microestructura de los primeros productos de reacción formados en estos sistemas alcalinos?

Además del estudio exhaustivo de las pastas, es fundamental estudiar el comportamiento reológico de morteros y hormigones, debido a que son los productos utilizados a pie de obra. Es conocido que el árido juega un papel fundamental en la reología de morteros de OPC (Jamkar y Rao, 2004; Westerholm et al., 2008; Lim et al., 2013; Hafid et al., 2016), viéndose modificada su reología por la naturaleza, granulometría, tamaño, forma y textura de la superficie de las partículas del árido utilizado. Hasta el momento, no existe bibliografía que aborde el estudio reológico de morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars- AACMs*) con áridos de distinta naturaleza y diferente granulometría, lo que resulta imprescindible para la implantación tecnológica del material. Además, el rápido aumento de la actividad de la construcción en las últimas décadas ha causado un aumento sustancial en el consumo de áridos naturales, provocando la sobreexplotación y el agotamiento de las reservas. Por tanto, es muy importante reducir su consumo y encontrar fuentes alternativas. Dentro de la Unión Europea, los residuos de construcción y demolición alcanzan al menos 180 millones de toneladas por año (Corinaldesi y Moriconi, 2009). Estos residuos pueden ser susceptibles de ser utilizados como áridos y así fomentar la economía circular. La pregunta que nos hacemos es:

Capítulo 1

¿Cómo afecta la naturaleza y la granulometría de los áridos en las propiedades reológicas de los morteros de cementos alcalinos? ¿Ese comportamiento es similar o diferente al conocido en los morteros de OPC? ¿Son los residuos de construcción y demolición susceptibles de ser utilizados como áridos en sistemas de AACs? ¿Es posible mejorar la reología de los morteros de cementos alcalinos?

Todas estas preguntas planteadas en este capítulo se han intentado resolver en esta Tesis Doctoral. La principal motivación de la presente Tesis Doctoral es conocer y controlar el comportamiento reológico de las pastas y morteros de AACs, siendo un aspecto fundamental para poder establecer unos criterios de fabricación y normalización que permitan, finalmente, la utilización óptima y apropiada de estos materiales en la industria de la construcción sostenible.

1.2. BIBLIOGRAFÍA

A

- Aïtcin, P.C. and Flatt, R., 2016. Science and Technology of Concrete Admixtures. Woodhead Publishing.
- Alonso, M.M., Palacios, M., Puertas, F., De la Torre, A.G. and Aranda, M.A.G., 2007. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Materiales de Construcción*. 57, 65–81.
- Andrew, R.M., 2018. Global CO₂ emissions from cement production. *Earth System Science Data*. 10, 195–217.
- Angulo-Ramírez, A.E., Mejía de Gutiérrez, R. and Puertas, F., 2017. Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration. *Construction and Building Materials*. 140, 119-128.
- Aprianti, E., Shafigh, P., Bahri, S. and Farahani, J.N., 2015. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*. 74,176–187.
- Assi, L., Carter, K., Deaver, E., Anay, R. and Ziehl, P., 2018. Sustainable concrete: Building a greener future. *Journal of Cleaner Production*. 198, 1641-1651.
- Avet, F., Li, X. and Scrivener, K., 2018. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. *Cement and Concrete Research*.106, 40-48.
- Aydın, S. and Baradan, B., 2014. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*. 57, 166–172.

B

- Bager, D. H., Mette, R., and Rune, M. J., 2004. Rheology of self-compacting mortars - Influence of particle grading. *Nordic Concrete Research*, 26.
- Banfill, P.F.G., 2003. The rheology of fresh cement and concrete. A review. *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement Durban, South Africa*, 50–62.

Capítulo 1

- Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G. and Gartner, E., 2014. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*. 47, 6, 1055–1065.

C

- Calleja- Crespo, D., 2016. La economía circular, la clave del desarrollo sostenible. *Revista técnica Cemento Hormigón*. 976. 2-3.
- CEMBUREAUC, 2016. Cement, concrete & the circular economy. 0-16
- Chen, L., Wang, Z., Wang, Y. and Feng, J., 2016. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials*. 9, 767.
- Comisión europea, 2014. Hacia una economía circular: un programa de cero residuos para Europa. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Bruselas, 2.7. 2014.0-398.
- Comisión europea, 2015. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Bruselas, 2.12.2015.0-614.
- Comisión europea, 2017. Informe de la comisión al parlamento europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité de las regiones sobre la aplicación del plan de acción para la economía circular. Bruselas, 26.1.2017. 0-33.
- Corinaldesi, V. and Moriconi, G., 2009. Behaviour of cementitious mortars containing different kinds of recycled aggregate. *Construction and Building Materials*. 23, 289–294.
- CSI/ECRA, 2017. Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing: Trying to look ahead. CSI/ECRA Technology paper,0-190. Düsseldorf, Geneva, 2017.

F

- Ferraris, C.F. and Gaidis, J.M., 1992. Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste. *ACI materials journal*. 88, 388-393.
- Fernández-Jiménez, A., Cristelo, N., Miranda, T. and Palomo, A., 2017. Sustainable alkaliactivated materials: precursor and activator derived from industrial wastes. *Journal of Cleaner Production*. 162, 1200-1209.

- Flatt, R.J., Roussel, N. and Cheeseman, C.R., 2012. Concrete: An eco material that needs to be improved. *Journal of the European Ceramic Society*. 32, 2787–2798.

G

- García-Gusano, D., Cabal, H. and Lechon, Y., 2015. Long-term behaviour of CO₂ emissions from cement production in Spain: scenario analysis using an energy optimisation model *Journal of Cleaner Production*. 99, 101–111.
- Ghoraba, H.Y., Rizka, M., Ibrahim, B. and Allam, M.M., 2014. High belite cement from alternative raw materials. *Materiales de Construcción*. 64, 314.
- Globalslag, 2017 <http://www.globalslag.com/conferences/global-slag/review/global-slag-review-2017> (Fecha de consulta: 30/10/2018).
- González-Taboada, I., 2016. Self-compacting recycled concrete: basic mechanical properties, rheology, robustness and thixotropy. PhD Tesis, Universidad de Coruña.
- González-Taboada, I., González-Fontebao, B., Martínez-Abella, F. and Rojo-López, G., 2018. Influencia de las variaciones en los materiales sobre la reología de hormigones autocompactantes reciclados. HAC2018. V Congreso Iberoamericano de Hormigón Autocompactante y Hormigones Especiales. 65–74.
- Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M.T. and Palomo, A., 2004. Alkaline Activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. 85, 225–231.

H

- Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B. and Roussel, N., 2011. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*. 19, 1229–1238.
- Hafid, H., Ovarlez, G., Toussaint, F., Jezequel, P.H. and Roussel, N., 2016. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars *Cement and Concrete Research*. 80, 44–51.

Capítulo 1

- Huanhai, Z., Xuecuan, W., Zhongzi, X. and Minshu, T., 1993. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. 23,1253-1258.

I

- Index Mundi, 2017. Hydraulic Cement: World Production, By Country.
- INE, 2017. Encuesta Industrial Anual de Productos 2017. Sector 49, CNAE 23.5/6. Instituto Nacional de Estadística. <http://www.ine.es/eip/publicacionForm.do> (Fecha de consulta: 30/10/2018).

J

- Jamkar, S. S., and Rao, C. B. K., 2004. Index of aggregate particle shape and texture of coarse aggregate as a parameter for concrete mix proportioning. *Cement and Concrete Research*. 34, 2021-2027.

K

- Kamseu, E., Beleuk, A., Mounsam, L.M., Cannio, M., Billong, N., Chaysuwan, D., Melo, U.C. and Leonelli, C., 2017. Substitution of sodium silicate with rice husk ash- NaOH solution in metakaolin-based geopolymer cement concerning reduction in global warming. *Journal of Cleaner Production*. 142, 3050-3060.
- Koehler, E.P. and Fowler, D.W., 2003. Summary of concrete workability test methods. ICAR Report 105.1.
- Kovler, K. and Roussel, N., 2011. Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*. 41, 775-792.
- Krivenko, P. V., 1992. Special Slag Alkaline Cements. Kiev: Budivelnik Publisher. 19–54.

L

- Lim, S.K., Tan, C.S., Chen, K.P., Lee, M.L. and Lee, W.P., 2013. Effect of different sand grading on strength properties of cement grout. *Construction and Building Materials*. 38, 348–355.

M

- Macijauskas, M. and Gailius, A., 2013. Influence of cement type and admixtures on rheological properties of cement paste. *Engineering Structures and Technologies*. 5(4), 175–181.
- Mahaut, F., Mokéddem, S., Chateau, X., Roussel, N. and Ovarlez, G., 2008. Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 38, 1276–1285.
- Martirena, F. and Monzo Balbuena, J.M., 2017. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*.
- Metz, B., 2007. Intergovernmental Panel on Climate Change, eds., *Climate change. 2007: mitigation of climate change: contribution of Working Group III to the Fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2007.
- Muller, N. and Harnisch, J., 2008. A blueprint for a climate friendly cement industry: How to turn around the trend of cement related emissions in the developing world. A report prepared for WWF International, Gland, Switzerland.
- Ministerio de Economía y Empresa. <http://serviciosedemineco.gob.es/indeco/reports/verSerieGraf.aspx/?codigo=236000&frec=-1> (Fecha de consulta: 30/10/2018).



- OFICEMEN, 2017. https://www.oficemen.com/consumo-cemento-crece-11-2017/#_ftn1 (Fecha de consulta: 28/10/2018).
- OECD/IEA and the World Business Council for Sustainable Development, Cement Technology Roadmap, 2009.



- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A. and Chindaprasirt, P., 2015. Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes, Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- Palacios, M., 2006. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. PhD Tesis UAM- Madrid.
- Palacios, M., Banfill, P. and Puertas, F., 2008. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture, ACI Materials Journal. 105, 140–148
- Passuello, A., Rodríguez, E.D., Hirt, E., Longhi, M., Bernal, S.A., Provis, J.L. and Kirchheim, A.P., 2017. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. Journal of Cleaner Production. 166, 680-689.
- Petit, J.Y., Wirquin, E. and Khayat, K.H., 2010. Effect of temperature on the rheology of flowable mortars. Cement and Concrete Composites. 32, 43–53.
- Popescu, C.D, Muntean, M. and Sharp, J.H., 2003. Industrial trial production of low energy belite cement. Cement and Concrete Composites 25, 689–693.
- Provis J.L. and van Deventer J.S.J., 2009. Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Provis, J.L. and Van Deventer, J., (Eds.), 2014-a. Alkali-Activated Materials. RILEM TC 224-AAM. London: Springer. Dordrecht, Netherlands.
- Provis, J.L. and Bernal, S.A., 2014-b. Geopolymers and related alkali-activated materials. Annual Review of Materials Research. 44, 299–330.

- Puertas F., 1995. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual perspectivas de futuro. *Materiales de Construcción*. 45, 239, 53-64.
- Puertas, F. and Torres-Carrasco, M., 2014-a. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. *Cement and Concrete Research*. 57, 95-104.
- Puertas, F., Varga, C. and Alonso, M.M., 2014-b. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*. 53 279-288.
- Puertas, F., Gonzalez-Fonteboa, B., Gonzalez-Taboada, I., Alonso, M.M., Torres-Carrasco, M., Rojo, G. and Martínez-Abella, F., 2018. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behavior. *Cement and Concrete Composites*. 85, 22-31.

R

- Rakhimova, N.R. and Rakhimov, R.Z., 2018. Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials – a review. *Journal of Materials Research and Technology*. 447, 1-10.
- Reig, L., Soriano, L. Borrachero, M.V., Monzó, J. and Payá, J., 2014. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware. *Construction and Building Materials*. 63, 214-222.
- Reig, L., Sanz, M.A., Borrachero, M.V., Monzó, J., Soriano, L. and Payá, J., 2017. Compressive strength and microstructure of alkali-activated mortars with high ceramic waste content. *Ceramics International*. 43, 13622-13634.

S

- Scrivener, K., John, V.L. and Gartner, E.M., 2016-a. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement based materials industry. United Nations Environment Programme (UNEP).
- Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., 2016-b. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. s.l.:Taylor & Francis Group.

T

- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G., 1983. The rheology of fresh concrete. Pitman, Advanced Publishing Program.
- Tattersall, G. H., 1991. Workability and quality control of concrete. First edition, E & FN Spon, London.
- Tomek, R., 2017. Advantages of precast concrete in highway infrastructure construction. *Procedia Engineering* 196,176 – 180.
- Torres-Carrasco, M., 2015-d. Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad. PhD Tesis. UAM, Madrid 2015.
- Torres-Carrasco, M. and Puertas, F., 2015-c. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. *Journal of Cleaner Production*.90, 397-408.
- Torres-Carrasco, M., Rodríguez-Puertas, C., Alonso, M.M and Puertas, F., 2015-a. Alkali-activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 54, 45-57.
- Torres-Carrasco, M., Tognonvi, M.T., Tagnit-Hamou, A. and Puertas, F., 2015-b. Durability of alkali-activated slag concretes prepared using waste glass as alternative activator. *Aci Materials Journal*.112, 791-800.
- Turner, L.K. and Collins, F.G., 2013. Carbon dioxide equivalent (CO₂) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Construction and Building Materials*. 43, 125–130.

U

- UN Environment, Scrivener, K.L., John, V.L. and Gartner, E.M., 2018. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry *Cement and Concrete Research*. 114, 2–26.

V

- Varga C., 2015-a. Cementos activados alcalinamente. comportamiento reológico y durable en medio ácido. PhD Tesis UNED-Madrid.
- Varga, C., Alonso, M.M., Mejía de Gutierrez, R., Mejía, J. and Puertas, F., 2015-b. Decalcification of alkali-activated slag pastes. Effect of the chemical composition of the slag. *Materials and Structures*. 48, 541–555.

W

- Westerholm, M., Lagerblad, B., Silfwerbrand, J., and Forssberg, E., 2008. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars. *Cement and Concrete Composites*. 30, 274-282.

Z

- Zhang, J. and G. W. Scherer, 2011. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*. 41 (10), 1024–1036.

2. OBJETIVOS

Los cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cements*, AACs) son unos materiales de construcción que reúnen beneficios económicos, ecológicos, energéticos y tecnológicos, lo que les hace unos materiales excelentes como alternativa al cemento Portland.

Existe un amplio conocimiento en torno al buen comportamiento resistente y durable de las pastas, morteros y hormigones AACs, siendo este igual o superior al comportamiento mostrado por los sistemas de OPC. No obstante, hasta la fecha, son insuficientes los conocimientos existentes relativos al comportamiento reológico de estos cementos, aspecto fundamental para controlar y garantizar la correcta puesta en obra de estos materiales y así poder implantar unos criterios de fabricación y normalización que permitan su aplicación a gran escala.

Así pues, el primer objetivo general de la presente Tesis Doctoral ha sido:

Determinar y evaluar cómo afectan los factores que intervienen en el proceso de producción de morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars- AACMs*) en su comportamiento reológico en estado fresco, y establecer su influencia en el estado endurecido.

Para alcanzar este objetivo general, y en base a lo descrito en el Capítulo 1 (Motivación de la Investigación), se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Determinar el efecto de los factores (naturaleza del precursor, naturaleza y concentración del activador alcalino, relación árido/precursor, granulometría del árido, naturaleza del árido y reemplazamiento parcial (en peso) del árido silíceo por árido reciclado) en el comportamiento reológico de AACMs en el estado fresco, comparando dichos resultados con los obtenidos en morteros de cemento Portland, en igualdad de condiciones de preparación.
- ✓ Establecer la relación existente entre el comportamiento reológico de AACMs en estado fresco y el comportamiento en estado endurecido, mediante la determinación de las resistencias mecánicas.

El segundo objetivo general de la presente Tesis Doctoral ha sido:

Estudiar el comportamiento reológico de las pastas de escoria activadas alcalinamente con *waterglass* (AAS-WG), centrando el estudio en identificar los productos de reacción temprana, con el fin de conocer científicamente la causa de la rápida pérdida de fluidez y el comportamiento reológico anómalo de estos cementos.

Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Profundizar en el conocimiento del comportamiento reológico de pastas de escoria activadas alcalinamente a temperatura ambiente, estableciendo la influencia de la naturaleza y concentración del activador utilizado, así como el efecto del proceso de amasado en la preparación de dichas pastas.
- ✓ Establecer y optimizar un nuevo método de parada adecuado para detener los procesos reactivos en las pastas de escorias activadas con *waterglass* (AAS-WG) a edades tempranas y que garantice la conservación de su nano y microestructura para su estudio y caracterización posterior.
- ✓ Identificar y caracterizar la nano y microestructura desarrollada en los productos de reacción temprana de las pastas de AAS-WG, y así poder establecer las causas del anómalo comportamiento reológico inicial de estas pastas.

La consecución de los objetivos generales y parciales permitirá establecer unas recomendaciones prácticas para la preparación de pastas y morteros de AACs con un comportamiento reológico controlado y, así, asegurar una adecuada puesta en obra de los mismos.

3. ESTADO DEL CONOCIMIENTO

En este capítulo se ha realizado una revisión del estado del arte relativo a la reología de cementos activados alcalinamente y sus analogías o diferencias con respecto a sistemas de cemento Portland (OPC). Esta revisión de la literatura consta de tres partes. La primera parte presenta los fundamentos de la reología y los modelos reológicos básicos. En la segunda parte se describe el comportamiento reológico de pastas, morteros y hormigones de OPC y qué factores lo modifican. La tercera parte introduce los conceptos de cementos activados alcalinamente (AACs), activación alcalina, precursores y presenta una revisión bibliográfica del estado del conocimiento en torno a la reología de pastas, morteros y hormigones de AACs.

3.1. FUNDAMENTOS DE LA REOLOGÍA

La reología es la ciencia que estudia la fluidez y la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Esta definición fue adoptada en 1929 por *The American Society of Rheology* (Moreno Botella, 2005).

La caracterización experimental del comportamiento reológico de un material viene dado por la deformación del material como resultado de una fuerza de cizalla aplicada (Macosko, 1994). Para describir los conceptos básicos de la reología, a menudo se recurre al modelo de placas paralelas (Figura 3.1). En este modelo, el espacio intermedio entre las placas es ocupado por un fluido. Al aplicar una fuerza o cizalla en el plano superior, se produce un esfuerzo de cizalla (τ) que genera un régimen laminar en el que la velocidad de las capas del fluido disminuye al aumentar la distancia (Δx) con el plano cizallado. El esfuerzo de cizalla se define como la fuerza aplicada dividida por el área (A) del plano móvil superior. El esfuerzo de cizalla aplicado es proporcional al gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$) y sigue la ecuación de Newton (Ecuación 3.1), donde μ es el coeficiente de viscosidad o viscosidad que es la medida de la resistencia del material a fluir y es independiente del esfuerzo o del gradiente de velocidad aplicado (Barnes et al., 1989), cuando el fluido es newtoniano.

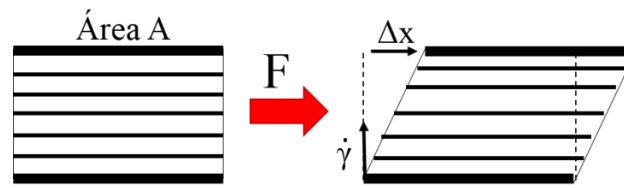


Figura 3.1 Perfil de velocidades de un fluido cuando se tiene un plato fijo (abajo) y una superficie móvil (arriba). Modelo de placas paralelas.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

Ecuación 3.1

La viscosidad describe la resistencia del material a fluir y sus unidades en el sistema internacional son Pa.s. Un fluido puede definirse como newtoniano o no newtoniano dependiendo de sus propiedades de flujo.

Los fluidos newtonianos son aquellos que cumplen la ley de viscosidad de Newton. Para estos fluidos existe una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla (Figura 3.2-a), es decir, la viscosidad no varía con la velocidad de cizalla (Figura 3.2-b). Además, la viscosidad también es constante con respecto al tiempo (Roussel, 2012-a). Las curvas de flujo y de viscosidad de los fluidos newtonianos se muestran a continuación en la Figura 3.2.

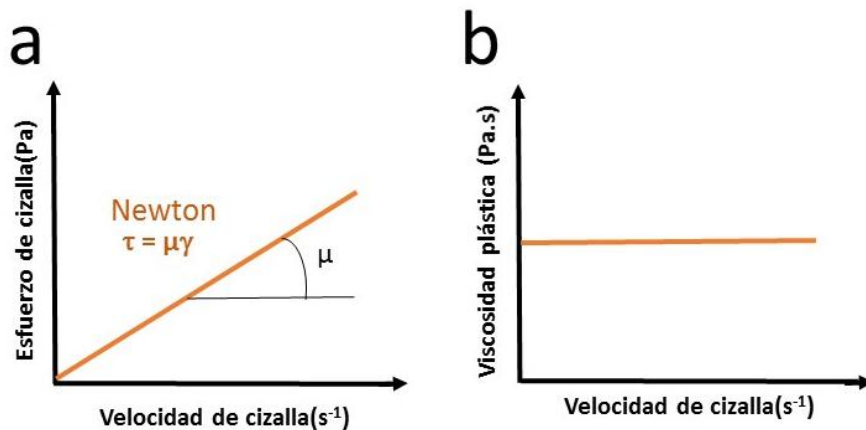


Figura 3.2 Curvas de flujo y viscosidad de los fluidos newtonianos.

Para un fluido newtoniano, la viscosidad depende sólo de la temperatura y la presión, y no de las fuerzas que actúan sobre él (Moreno Botella, 2005). Unos fluidos con flujo newtoniano son, por ejemplo, el agua, el glicerol, la gasolina y el aceite.

Sin embargo, muchos materiales muestran un comportamiento no-newtoniano. En este caso, la viscosidad es función de la velocidad de cizalla. Los fluidos no-newtonianos pueden ser de varios tipos: fluidos Bingham, fluidificantes y dilatantes.

El modelo matemático más simple para describir el flujo no-newtoniano es el modelo reológico de Bingham, definido por la Ecuación 3.2, donde τ es el esfuerzo de cizalla, τ_0 determina el valor del esfuerzo umbral de cizalla (coincide con el punto de corte con el eje de ordenadas), μ proporciona el valor de la viscosidad plástica (pendiente de la recta) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla. Las curvas de flujo y de viscosidad de los materiales que se ajustan al modelo de Bingham se muestran en la Figura 3.3.

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma}$$

Ecuación 3.2

Los materiales cuyo comportamiento reológico se ajustan al modelo de Bingham, presentan un esfuerzo umbral de cizalla (τ_0) que es el valor del esfuerzo inicial que hay que vencer para que el material comience a fluir y se asocia a la unión y la fusión inicial de los flóculos. La pendiente de la recta, que es la viscosidad plástica, se asocia al tamaño de los flóculos (Banfill, 2003). Las propiedades reológicas de las suspensiones de cemento, como las pastas, morteros y hormigones, se ajustan al modelo reológico de Bingham.

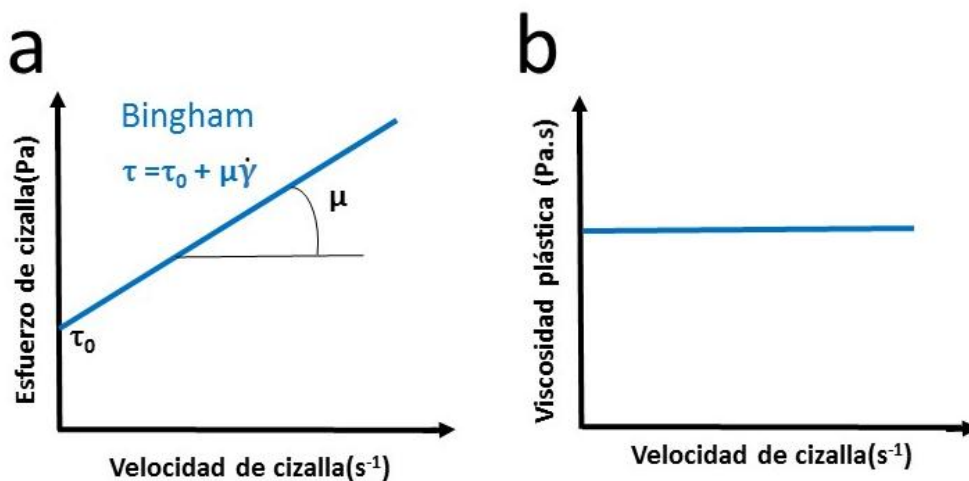


Figura 3.3 Curvas de flujo y viscosidad para el modelo reológico de Bingham.

Otro tipo de fluidos no-newtonianos son los fluidificantes (*shear thinning*) que son aquellos fluidos en los que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla (ver Figura 3.4). También se les denomina pseudoplásticos. Por el contrario, cuando la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla se denominan fluidos dilatantes (*shear-thickening*) o espesantes.

(ver Figura 3.4). En estos fluidos el valor de la viscosidad corresponde a la tangente en cada punto de la curva de flujo y es denominada viscosidad aparente. Estos fluidos se ajustan a la llamada ley de potencia o de Ostwald-de Waele y se rigen por la Ecuación 3.3, donde K es el factor de consistencia y n es el índice de fluidez (ver Ecuación 3.3).

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n$$

Ecuación 3.3

Un material se ajusta al modelo de Herschel-Bulkley cuando el material se rige por la ley de la potencia y presenta un valor de esfuerzo umbral de cizalla (Ecuación 3.4). Estudios reológicos han demostrado que algunas pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente con una disolución de *waterglass* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) se ajustan al modelo reológico de Herschel-Bulkley (Palacios, 2006-a; Palacios et al., 2008).

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Ecuación 3.4

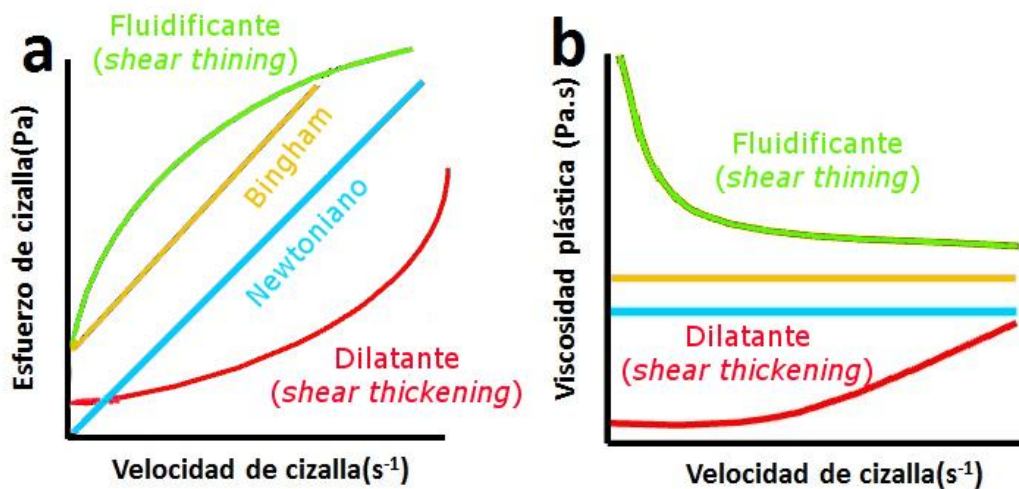


Figura 3.4 Curvas de flujo y viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico.

Asimismo, algunos fluidos no newtonianos exhiben un cambio de su viscosidad con el tiempo. Estos materiales pueden presentar dos tipos de comportamiento: tixotropía y anti-tixotropía o reopexia (Barnes et al., 1989; Tanner y Walters, 1998).

Un fluido tixotrópico es aquel en el que la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla debido a cambios en la estructura del material y tras eliminar el esfuerzo de cizalla se produce la recuperación de su estructura inicial. Este proceso de destrucción y recuperación de la estructura es reversible y requiere de tiempo (Moreno Botella, 2005). El comportamiento inverso a la tixotropía es la anti-tixotropía o reopexia, y lo experimentan aquellos fluidos que al aplicar una cizalla constante durante un tiempo muestran un aumento de la viscosidad.

Estudiar el comportamiento tixotrópico de los materiales cementantes es muy importante para completar el conocimiento y comprensión del comportamiento reológico y poder diseñar nuevos materiales. Es importante señalar que, además del proceso reversible (tixotropía) existe un cambio estructural irreversible a medida que transcurre el tiempo después del momento inicial en el que se pone en contacto el cemento y el agua (Roussel et al., 2012-b; González-Taboada et al., 2018), lo que origina una pérdida de trabajabilidad debido a los mecanismos de hidratación y la microestructura resultante. Por tanto, a tiempos cortos de reacción los procesos de floculación y defloculación imperan, lo que conduce a efectos tixotrópicos (reversibles), mientras que a tiempos más largos de reacción predominan los procesos de hidratación, lo que conduce a una evolución irreversible del comportamiento del material cementante.

No hay métodos estándar para medir la tixotropía, pero en la literatura se describen diferentes formas para determinar la tixotropía en los sistemas cementantes a través de estudios reológicos (Roussel, 2006; Petkova y Samichkov, 2007; Khayat y Mitchell, 2008; Quanji, 2010; Roussel, 2012-a; Roussel et al., 2012-b; Gołaszewski et al., 2014; Feys et al., 2017; Qian y Kawashima, 2018-a; González-Taboada et al., 2018). Un método reológico típico es el ensayo de bucle de histéresis o lazo tixotrópico (ver Figura 3.5), el cual consiste en aumentar la velocidad de cizalla de cero a un valor predeterminado y, a continuación, descender la velocidad de cizalla hasta cero. Al representar el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla se obtiene un área dentro del bucle de histéresis, que se puede describir como la energía requerida para descomponer la estructura del fluido. Cuanto más grande es esta área más tixotrópico es el fluido. La medida de la variación de la tixotropía en un período de tiempo después de la mezcla tiene la capacidad de proporcionar información útil sobre la reorganización de la microestructura en el sistema cementante (Quanji, 2010). Sin embargo, es muy difícil extraer información cuantitativa fiable de este ensayo ya que, a lo largo de toda la historia de cizalla en este ensayo, la estructura del material evoluciona de manera que depende de los parámetros utilizados y se obtienen datos inexactos (Roussel, 2012-a; Feys et al., 2017).

Un método para cuantificar la tixotropía es realizar curvas de ruptura estructural a varias velocidades de rotación (aproximación al estado estacionario). Para cada velocidad de rotación,

se registra el esfuerzo umbral de cizalla con el tiempo. El período de descanso establecido entre cada una de las velocidades de rotación es de 5 minutos. La primera lectura se considera el esfuerzo umbral de cizalla inicial máximo (τ_i) y la media de las cinco medidas más pequeñas a lo largo del ensayo se considera como esfuerzo umbral de cizalla en el equilibrio (τ_{eq}). Se calcula la diferencia entre τ_i y τ_{eq} , que da una medida de la amplitud de las modificaciones estructurales dentro del material ensayado. A mayor valor de esta diferencia, mayor grado de tixotropía. Al representar τ_i y τ_{eq} para cada velocidad de rotación se crea un área encerrada entre la curva de flujo inicial y la curva de flujo de equilibrio denominada área de ruptura que proporciona una medición de la energía requerida por unidad de tiempo y unidad de volumen necesaria para romper los enlaces iniciales y la fricción interna (Ahari, et al., 2015; González-Taboada, 2016).

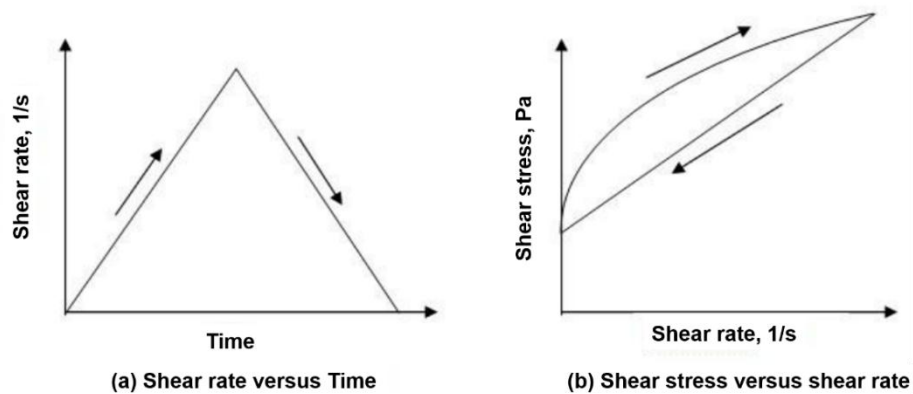


Figura 3.5 Medida de la tixotropía a través del ensayo reológico de bucle de histéresis (Quanji, 2010).

Varios autores (Gołaszewski et al., 2014; González-Taboada, 2016; Qian y Kawashima, 2018-a; Qian y De Schutter, 2018-b; González-Taboada et al., 2018) han determinado que la diferencia del esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{estático}$) y el esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{dinámico}$) se relaciona con la tixotropía, obteniéndose mayores grados de tixotropía cuanto mayor es esta diferencia y, por tanto, esto proporciona una medida de la amplitud de las modificaciones estructurales dentro del sistema ensayado (Roussel, 2012-a). Este método proporciona datos cuantitativos fiables, ya que son más exactos. Mediante el ensayo de *Stress Growth Test* (SGT) se determina el valor del esfuerzo umbral de cizalla estático. A través de la curva de flujo (*Flow Curve Test* (FCT)), una vez ajustado a un modelo reológico, se determina el valor del esfuerzo umbral de cizalla dinámico. El ensayo SGT (ver Figura 3.6-a) consiste en aplicar una velocidad baja y constante para determinar la energía mínima que hay que aplicar para que el material empiece a fluir ($\tau_{estático}$). En este momento existe una floculación en el material cementoso (ver Figura 3.6-b). El ensayo de FCT (ver Figura 3.6-a) consiste en realizar

una disminución de la velocidad de cizalla en escalones y este ensayo precisa de una etapa previa de precizalla (a una alta velocidad) con el propósito de proporcionar un historial de cizalla constante para todos los sistemas y minimizar los efectos de la tixotropía. En el ensayo de FCT el material cementante experimenta un proceso de defloculación. La reaglomeración y el restablecimiento de los diversos enlaces entre las moléculas adyacentes se pueden establecer nuevamente después de un período de descanso (González-Taboada, 2016).

La tixotropía de un sistema cementante depende en gran medida de la composición de la mezcla: las características del cemento, los aditivos químicos, las adiciones (escorias vítreas de horno alto, cenizas volantes, etc), la relación líquido/sólido, el contenido de árido, la densidad de empaquetamiento así como las condiciones de procesado de la mezcla (González-Taboada et al., 2018). El estudio y comprensión de la tixotropía en morteros y hormigones proporciona información muy interesante para predecir su comportamiento. Un hormigón autocompactante con un valor de tixotropía alto contribuye a reducir las presiones de encofrado y a aumentar la resistencia a la segregación (Roussel y Cussigh, 2008; González-Taboada et al., 2018).

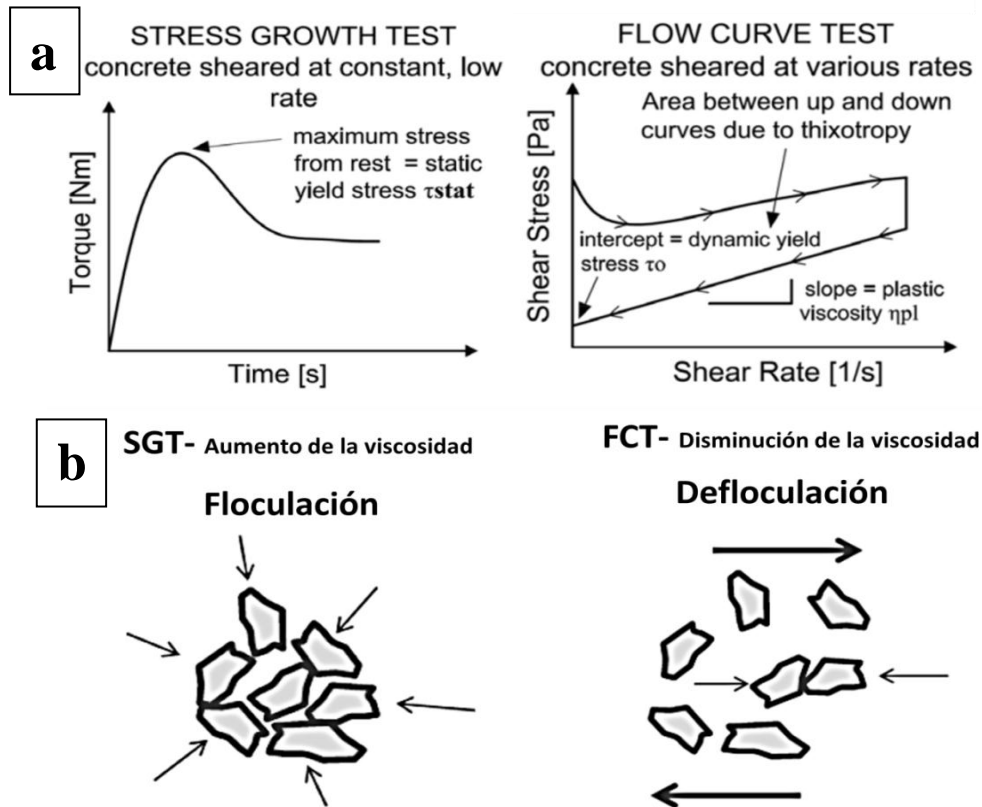


Figura 3.6 a) Medida de la tixotropía a través de los ensayos reológicos de *Flow Curve Test* (FCT) y *Stress Growth Test* (SGT) (Gołaszewski et al., 2014) b) Visualización del comportamiento tixotrópico de materiales cementosos. [Adaptada de: González-Taboada, 2016]

3.2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS SISTEMAS DE CEMENTO PORTLAND

El conocimiento de las propiedades reológicas de los sistemas de cemento es necesario para conocer su consistencia y trabajabilidad. La comprensión de las propiedades reológicas ayuda a determinar las nano y microestructuras desarrolladas y, por tanto, a optimizar el rendimiento del material final.

Existen multitud de métodos empíricos que nos permiten determinar la fluidez o trabajabilidad de un sistema cementante como son: *flow table test* (diámetro de torta o *spread*), cono de Abrams, cono de Marsh, caja en L, etc. Estos ensayos tienen ventajas evidentes como su bajo coste o la posibilidad de hacerlos a pie de obra. Sin embargo, hay unas claras desventajas ya que son muy sensibles al operario y son ensayos de un solo resultado, lo que puede conducir a conclusiones erróneas. Por tanto, son necesarios métodos instrumentales (viscosímetros y reómetros) que nos permitan determinar parámetros físicos como son la viscosidad y el esfuerzo umbral de cizalla. Los viscosímetros o reómetros se basan en análisis multi-punto y por ello son más precisos que los métodos empíricos (Tattersall y Banfill, 1983).

Desde la década de 1970, el estudio de la reología de los sistemas de cemento Portland ha avanzado considerablemente gracias a la utilización de dichos métodos instrumentales. Los estudios realizados han concluido que, en general, la reología de pastas, morteros y hormigones de OPC se ajusta al modelo reológico de Bingham. Además, muchas investigaciones se han centrado en estudiar los numerosos factores que influyen en el comportamiento reológico del cemento Portland (Tattersall y Banfill, 1983; Shaughnessy y Clark, 1988; Wallevik, 2009; Petit et al., 2010; Kovler y Roussel, 2011; Kwasny et al., 2015; Mardani-Aghabaglou et al., 2017).

A continuación, se describen los factores que influyen en las propiedades reológicas de los sistemas de cemento Portland.

3.2.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA REOLOGÍA DE LOS SISTEMAS DE OPC

La reología de los sistemas de cemento Portland, se ve afectada por todos los componentes que forman la suspensión (agua, cemento, áridos) y, también, por todas las condiciones bajo las cuales se fabrica la pasta, el mortero u hormigón. En esta sección se discute cómo influyen algunos de estos factores en la reología de los sistemas de cemento Portland:

- Relación agua/cemento
- Finura del cemento
- Composición del cemento
 - Composición mineralógica
 - Tipo y presencia de adiciones
- Presencia de aditivos
- Presencia de áridos

○ **Relación agua/cemento:**

El contenido de agua, además de afectar a la porosidad (Kim, et al., 2014) y a las resistencias mecánicas de los materiales cementantes endurecidos (Falade, 1994; Haach et al., 2011; Kim, et al., 2014; Singh et al., 2015-a), es un factor muy importante en el comportamiento reológico y en la trabajabilidad de los sistemas de OPC. Es importante destacar que la adición de agua a una pasta o mortero, es mayor que el contenido requerido para la hidratación del cemento y, por lo tanto, el agua restante proporciona una mejor reología y trabajabilidad de la mezcla.

Muchos autores (Collepardi, 1971; Tattersall y Banfill, 1983; Shaughnessy y Clark, 1988; Banfill, 1994; Westerholm, 2006-a; Kuder et al., 2007; Kovler y Roussel, 2011; Burgos-Montes et al., 2012; Burgos-Montes et al., 2013; Kwasny et al., 2015) han observado que un aumento en el contenido de agua, manteniendo constantes las proporciones de los otros constituyentes, produce una reducción de la viscosidad plástica y del esfuerzo de cizalla (ver Figura 3.7), y, por tanto, origina un aumento en la trabajabilidad (Tattersall, 1991). Esta mejora de la trabajabilidad se produce hasta cierto valor de adición de agua, después del cual la segregación puede convertirse en un gran problema (Koehler y Fowler, 2004). En la Figura 3.7 se observa que el esfuerzo de cizalla y de la viscosidad plástica decrecen exponencialmente al aumentar la relación agua/cemento.

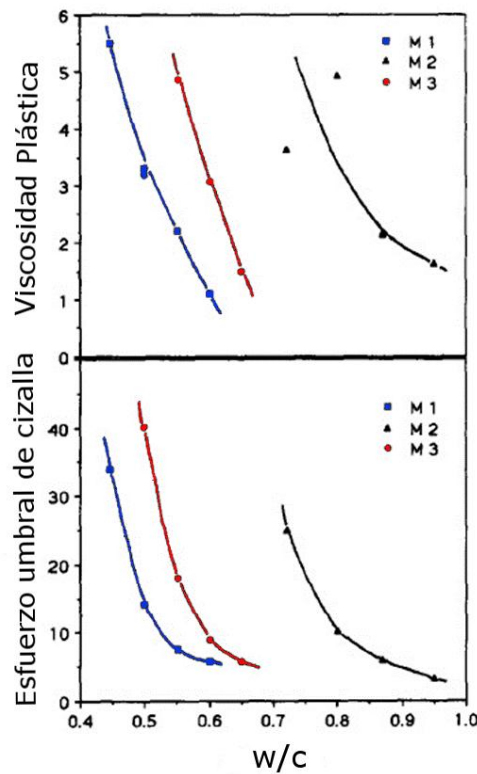


Figura 3.7 Efecto de la relación agua/ cemento (W/C) en morteros de OPC. M1, M2 y M3 son tres series de morteros con diferente proporción cemento/arena. [Adaptada de: Banfill, 1994]

En este mismo sentido, Burgos-Montes et al. (Burgos-Montes et al., 2013) estudiaron la variación de la viscosidad plástica al aumentar la fracción del volumen de sólidos (ver Ecuación 3.5) (medida indirecta del contenido de agua) para las pastas OPC, en presencia y ausencia de tres aditivos superplastificantes (PNS (producto a base de naftaleno), PMS (producto a base de melamina) y PCE (producto a base de policarboxilato)) (ver Figura 3.8) y determinaron que dicha variación se ajustaba a una curva exponencial en todas las pastas, y, por tanto, indicaba que las pastas de cemento que contenían una relación líquido/sólido (L/S) baja no eran fluidas. Con la adición de superplastificantes se observó que el valor máximo del contenido de sólidos era mayor y, por consiguiente, estas pastas se podrían preparar con relaciones agua/cemento más bajas.

$$\text{Fracción de sólidos en volumen} = \frac{\text{Volumen sólidos totales}}{\text{Volumen total}} = \frac{V_{\text{cemento}}}{V_{\text{cemento}} + V_{\text{agua}} + V_{\text{aditivo}}}$$

Ecuación 3.5

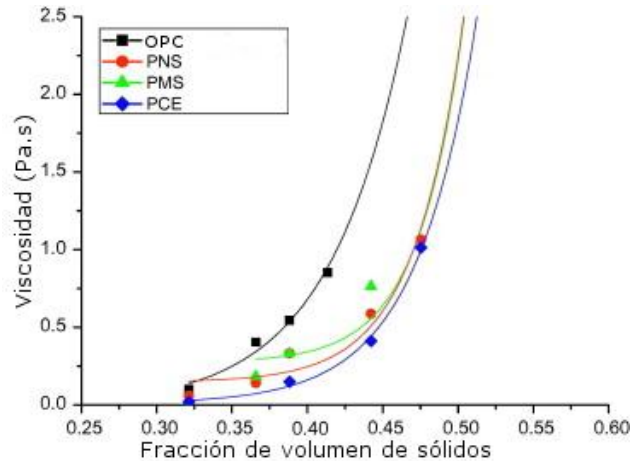


Figura 3.8 Viscosidad plástica frente a la fracción de volumen de sólidos para las pastas OPC en ausencia y presencia de aditivos. [Adaptada de: Burgos-Montes et al., 2013]

Normalmente, en los sistemas de cementos Portland, el aumento de la viscosidad con la fracción del volumen de sólidos sigue el modelo de Krieger- Dougherty (Ecuación 3.6) donde μ es la viscosidad de la suspensión, μ_s es la viscosidad de la disolución, ϕ_{\max} es la fracción máxima del volumen de sólidos, ϕ es la fracción del volumen de sólidos y $[\mu]$ es la viscosidad intrínseca de los áridos. La fracción máxima del volumen de sólidos se define como la concentración de volumen sólido a la cual la concentración de partículas produce un contacto tridimensional en toda la suspensión y la viscosidad se acerca al infinito, y depende de la forma de las partículas y la distribución del tamaño de las partículas.

$$\frac{\mu}{\mu_s} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\mu] \cdot \phi_{\max}}$$

Ecuación 3.6

Por otro lado, una disminución de la relación agua/cemento causa un aumento del valor del esfuerzo de cizalla máximo tanto en pastas como en morteros de OPC (ver Figura 3.9). Esto es consecuencia de que, al aumentar el volumen de sólidos disminuye la distancia promedio entre partículas y aumentan las fuerzas entre partículas, lo que conlleva al aumento del esfuerzo de cizalla. A igual relación agua/cemento, como es de esperar, los valores del esfuerzo de cizalla adquiridos para los morteros son superiores que para las pastas debido al árido, que incrementa el volumen de sólidos.

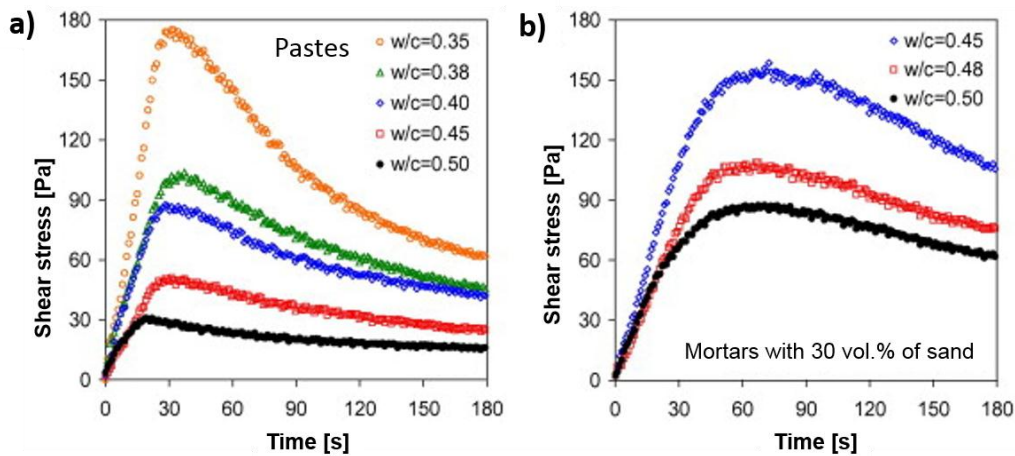


Figura 3.9 Esfuerzo de cizalla de pastas (a) y morteros (b) en función del tiempo, con diferentes relaciones agua/cemento (w/c) (Kwasny et al., 2015).

○ Finura del cemento:

Las características físicas del cemento afectan a las propiedades reológicas de OPC (Tattersall y Banfill, 1983).

La finura del cemento (aproximadamente 350–400 m²/kg para el cemento convencional) tiene una gran influencia en las propiedades reológicas de la pasta de cemento, porque el cemento fino necesita más agua para obtener una fluidez dada y las partículas de cemento fino se hidratan más rápidamente que las más gruesas (Jiao et al., 2017). Numerosos autores (Vom Berg, 1979; Tattersall y Banfill, 1983; Shaughnessy y Clark, 1988; Vikan et al., 2007; Gołaszewski, 2008; Alonso, 2011-a; Alonso et al., 2011-b; Chen y Kwan, 2012; Vikan, 2005) han determinado que al aumentar la finura del cemento aumenta de forma exponencial, tanto el esfuerzo umbral de cizalla como la viscosidad plástica (ver Figura 3.10). Esto se debe a que los parámetros reológicos son función de la superficie específica del cemento (Vom Berg, 1979) según la Ecuación 3.7, donde S_v es la superficie específica del cemento y los valores de k_1 y k_2 dependen de la relación agua/cemento. Así pues, a mayor superficie específica del cemento aumentan los valores de τ_0 y μ a una concentración de sólidos constante.

$$\tau_0 = k_1 S_v^{3.83} \quad \mu = k_2 S_v^{2.47}$$

Ecuación 3.7

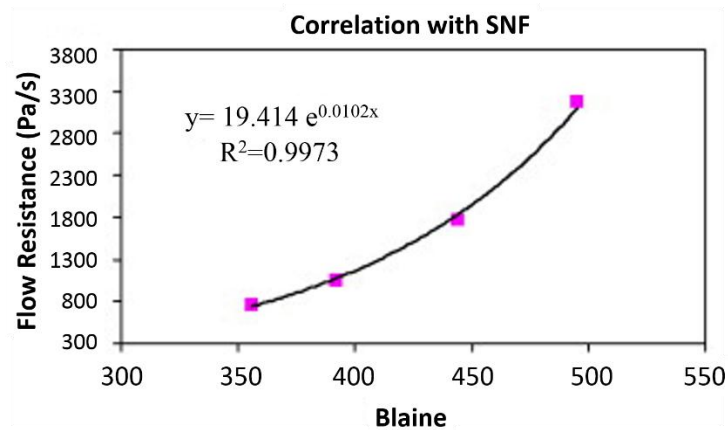


Figura 3.10 Resistencia al flujo (Pa/s) en función de la finura del cemento (Blaine) para cuatro cementos (Vikan et al., 2007).

Chen y Want (Chen y Kwan, 2012) mostraron que la influencia del cemento superfino en las propiedades reológicas dependía del contenido de agua en la pasta de cemento. A una relación agua/cemento ≥ 0.24 , la adición de cemento superfino incrementaba el esfuerzo de cizalla y la viscosidad. Sin embargo, cuando la relación agua/cemento era ≤ 0.22 , la adición de cemento superfino disminuía el esfuerzo de cizalla y la viscosidad. Los autores concluyeron que, con un menor contenido de agua, la adición de partículas finas llenaba los vacíos y aumentaba la densidad de empaquetamiento y se liberaba el agua que había entre las partículas de cemento, por lo que aumentaba la película de agua que recubrían las partículas y, en consecuencia, mejoraban las propiedades reológicas de la pasta de cemento. Con un mayor contenido de agua, el aumento del contenido de cemento superfino aumentó los valores de los parámetros reológicos debido al aumento en el área de superficie específica del cemento y no mostró un efecto sobre el espesor de la película de agua que recubren las partículas de cemento.

○ Composición del cemento:

➤ **Composición mineralógica del cemento:**

El contenido de aluminato tricálcico (C_3A) del cemento es uno de los factores más importantes que afecta a propiedades reológicas de los sistemas de OPC (Tattersall y Banfill, 1983; Greszczyk y Kucharska, 1991; Banfill, 1991; Hanehara y Yamada, 1999; Gołaszewski y Szwabowski, 2003; Vikan et al., 2007; Gołaszewski, 2008; Zingg et al., 2009; Alonso y Puertas, 2015; Kaleta y Grzeszczyk, 2015; Mardani-Aghabaglou et al., 2017; Koutný et al., 2018) ya que es la fase del cemento más reactiva con el agua y la que tiene mayor afinidad por los aditivos superplastificantes.

Greszczyk y Kucharska (Greszczyk y Kucharska, 1991) realizaron un estudio en pastas de cemento y determinaron que el esfuerzo de cizalla umbral y la viscosidad plástica se incrementan al aumentar el contenido de C_3A del cemento, esto es debido a que el C_3A reacciona rápidamente con los sulfatos para formar ettringita de forma que inmediatamente se incrementa la superficie específica del material sólido, lo que origina un incremento del esfuerzo de cizalla. Además, Vikan et al. (Vikan et al., 2007) encontraron una correlación lineal entre las características del cemento y la resistencia al flujo de una pasta de cemento (Ecuación 3.8). En esta ecuación **{cubic C_3A }** es la cantidad relativa de C_3A y **{ C_3S }** es la cantidad relativa de silicato tricálcico (C_3S), ambos en porcentaje (determinado mediante DRX), **d** representa su reactividad relativa y tiene en cuenta la superficie específica Blaine. Estos autores concluyeron que cementos con mayor contenido de C_3A y C_3S presentaban mayor resistencia al flujo, y que la influencia del C_3A era mayor que la del C_3S .

$$\text{Resistencia al flujo} = \text{Blaine} \cdot [d \cdot \{\text{cubic } C_3A\} + (1-d) \cdot \{C_3S\}]$$

Ecuación 3.8

Gołaszewsk (Gołaszewsk, 2008) también estudió la influencia del contenido de C_3A , junto con el contenido de Na_2O_{eq} y SO_3 en el cemento sobre las propiedades reológicas de los morteros sin y con la adición de diferentes tipos de aditivos superplastificantes, y determinó que un aumento de C_3A y Na_2O_{eq} del cemento incrementaba el torque (variable asociada con esfuerzo umbral de cizalla) obtenido en estos morteros. Asimismo, concluyó que la influencia del SO_3 no era significativa sobre la reología de dichos morteros cuando el contenido de sulfatos en el cemento estaba bien dosificado. Los resultados de la reología se ajustaron de acuerdo al modelo reológico de Bingham.

Mardani-Aghabaglou et al. (Mardani-Aghabaglou et al., 2017), investigaron el efecto del contenido de C_3A en las propiedades reológicas de pastas, morteros y hormigones, así como su efecto en las resistencias a la compresión. Al disminuir el contenido de C_3A del cemento se mejoraron las propiedades reológicas de las pastas y los morteros: se obtuvieron menores valores de los esfuerzos de cizalla estático y dinámico, además de una menor viscosidad. Esto es debido a la menor cantidad de ettringita que se forma, y, por tanto, menor es la superficie específica que presenta el material sólido. Respecto a las resistencias de los morteros y hormigones obtenidas tras 1 y 3 días de curado, aumentaron considerablemente al aumentar el contenido de C_3A . El comportamiento reológico de las pastas y morteros se ajustó al modelo reológico de Herschel-Bulkley, independientemente del contenido de cemento C_3A .

Sin embargo, se considera que el efecto de la composición química del cemento es mucho menos marcado que los efectos de la finura en el comportamiento reológico de sistemas de OPC (Tattersall y Banfill, 1983; Dils et al., 2013).

➤ **Tipo y dosificación de adiciones:**

Materiales como, escorias de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice y caliza se pueden usar como reemplazo parcial del clínker del cemento Portland en pastas, morteros y hormigones. La incorporación de estas adiciones modifica la reología de los sistemas de OPC. El reemplazo de OPC por estos materiales normalmente mejora la fluidez de los sistemas de OPC a la par que mejora la durabilidad y resistencias a tiempos avanzados de hidratación de los mismos (Collins y Sanjayan, 1999; Kwan y Chen, 2013-a; Mallisa y Turuallo, 2017).

▪ **Reemplazamiento parcial de OPC por escoria vítrea.**

El reemplazamiento parcial de OPC por escoria de alto horno es generalmente reconocido por mejorar la trabajabilidad, aunque sus efectos pueden variar dependiendo de las características de la mezcla: del contenido de OPC y del tipo y forma de la escoria (Koehler y Fowler, 2004; Jiao et al., 2017; Kaleta y Grzeszczyk, 2015).

Tattersall (Tattersall, 1991) indicó que las mezclas de OPC y escoria que tenían un bajo contenido de cemento (200 kg/m^3) sufrían una reducción del esfuerzo de cizalla y un aumento de la viscosidad plástica al reemplazar el OPC por escoria. Sin embargo, el reemplazamiento de OPC por escoria disminuía la viscosidad plástica en algunos casos. Park et al. (Park et al., 2005) observaron que, al reemplazar el cemento por escoria, la viscosidad plástica (ver Figura 3.11) disminuía con cualquier porcentaje de reemplazamiento mientras que el esfuerzo umbral de cizalla disminuía hasta un reemplazamiento del 30% (en peso) de OPC por escoria y a un mayor porcentaje de reemplazamiento el valor de τ aumentaba (ver Figura 3.11). En este sentido, Rodríguez-Puertas (Rodríguez-Puertas, 2014; Torres-Carrasco et al., 2015-b) comparó los resultados reológicos obtenidos por una pasta de cemento CEM I 52.5R y una pasta de cemento con un alto contenido en escoria CEM III/B 32.5R (ver Figura 3.12) y corroboró que la pasta CEM III/B 32.5R presentaba valores más altos de esfuerzo umbral de cizalla (alrededor de 75-80 Pa) que la pasta CEM I 52.5R (50-55 Pa), debido a que la morfología angular de la escoria producía un aumento de τ .

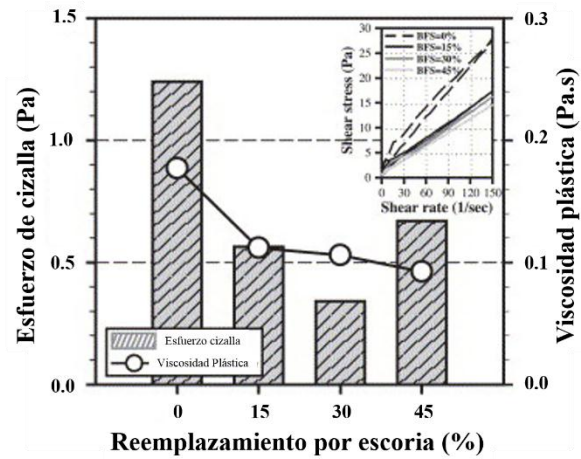


Figura 3.11 Efecto del % de reemplazamiento de escoria (BFS) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-BFS y las curvas reológicas medidas. [Adaptada de: Park et al., 2005]

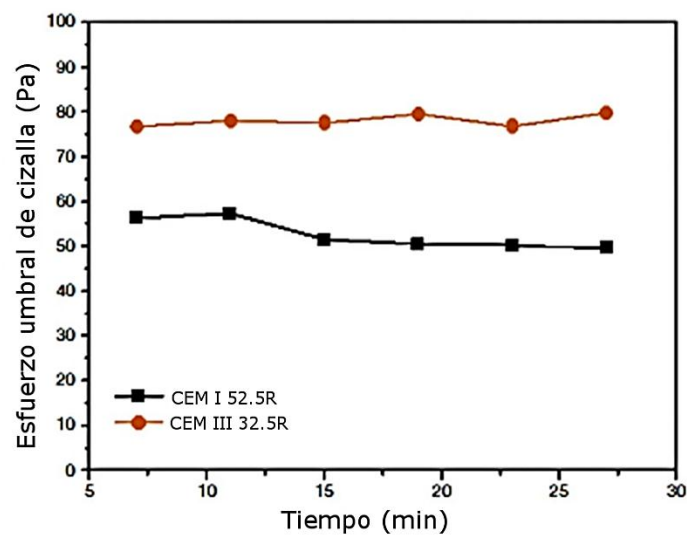


Figura 3.12 Esfuerzo umbral de cizalla (Pa) para las pastas de CEM I 52.5R y CEM III/B 32.5R. [Adaptada de: Rodríguez-Puertas, 2014]

El estudio de la variación de la viscosidad plástica y del esfuerzo umbral de cizalla al añadir diferentes dosificaciones de tres aditivos superplastificantes (SP) con diferentes estructuras moleculares en pastas de CEM I 42.5R y CEM III/B 32.5R fue investigado por Alonso (Alonso, 2011-a; Alonso et al., 2013). En primer lugar, se concluyó que, sin aditivos la pasta de cemento con un alto contenido en escoria CEM III/B 32.5R presentaba mayor valor de τ y de μ que la pasta de cemento CEM I 42.5R (ver Figura 3.13). La presencia de aditivos superplastificantes inducía las mayores reducciones de τ en el CEM III/B 32.5R, en comparación a los valores obtenidos para la pasta de CEM I 42.5R. La incorporación de 0.2 mg polímero/g cemento de dos aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos y poliéteres con diferente estructura molecular (SP1 y SP2) provoca una reducción del τ_0 (hasta el 78 y el 83%) semejante y, por lo tanto, las diferencias estructurales de los superplastificantes no eran significativas. Dosificaciones superiores de 0.4 mg polímero/g cemento de estos aditivos producían segregación. Un tercer aditivo (SP3) causaba un menor efecto fluidificante inicial que el ejercido por los otros dos aditivos. En el caso de la viscosidad plástica, en las pastas de CEM III/B 32.5R los aditivos SP1 y SP2 producían un descenso acusado de la viscosidad a bajas concentraciones de aditivos, mientras que la adición del aditivo SP3 no reducía el valor de μ .

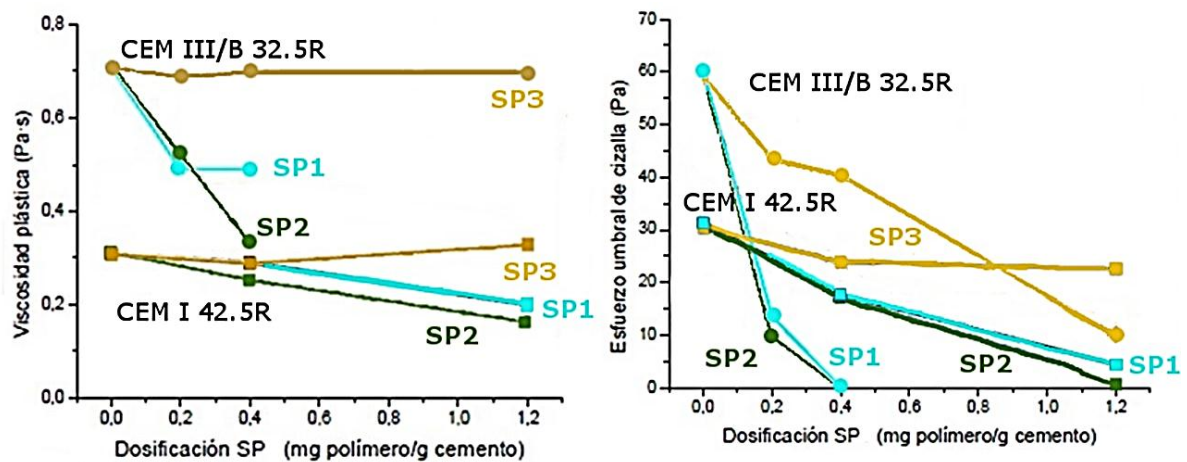


Figura 3.13 Variación de la viscosidad plástica (Pa.s) y del esfuerzo umbral de cizalla (Pa) para las pastas de CEM I 42.5R y CEM III/B 32.5R. [Adaptada de: Alonso, 2011-a]

Tang et al. (Tang et al., 2014) estudiaron las propiedades reológicas de la pasta de cemento con un alto volumen de escorias variando la dosis de superplastificante. Estos autores encontraron que las pastas con reemplazamiento de OPC por escoria tenían aparentemente una viscosidad plástica más alta y una velocidad de flujo más baja, en comparación con la pasta de OPC de referencia a la misma consistencia. Esto puede contribuir al hecho de que un alto volumen de escoria molida con una superficie específica alta requiere una mayor cantidad de agua que el cemento.

El efecto en los parámetros reológicos de la sustitución de OPC por escoria vítrea en morteros morteros con relación árido/cemento 3:1 y relación agua/cemento 0.55 fue estudiado por Adjoudj et al. (Adjoudj et al., 2014). Estos autores observaron que a medida que se reemplazaba el cemento por escoria, aumentaba el esfuerzo umbral de cizalla y dicho aumento era muy significativo con sustituciones superiores al 10%. Por el contrario, la viscosidad plástica disminuía al aumentar el reemplazamiento.

Ahari et al. (Ahari et al., 2015) afirmaron que la sustitución del cemento Portland con escoria en hormigones autocompactables disminuía tanto la viscosidad plástica como el esfuerzo umbral de cizalla, independientemente de la relación agua/cemento utilizada.

- Reemplazamiento parcial de OPC por ceniza volante.

El tamaño pequeño y la forma esférica de las partículas de ceniza volante hacen que, el reemplazamiento parcial de OPC por cenizas volantes, habitualmente mejore la trabajabilidad de las pastas, morteros y hormigones, y cause una reducción en el agua requerida en comparación con la de una pasta, mortero u hormigón equivalente sin ceniza volante. Además, el reemplazamiento de parte del cemento por ceniza volante reduce el esfuerzo umbral de cizalla y la viscosidad plástica (Tattersall, 1991). Kwan y Li (Kwan y Li, 2013-b) observaron que, en morteros con una relación (en volumen) agua/material cementante de 1, el reemplazamiento de un 20% de OPC por ceniza volante disminuía el valor del esfuerzo umbral de cizalla de 47.19 Pa a 19.85 Pa, y el valor de la viscosidad disminuía de 19.53 Pa.s a 8.76 Pa.s. Bentz et al., (Bentz et al., 2012) determinaron que la distribución del tamaño de partícula era el parámetro más influyente para la respuesta reológica de las pastas de cemento mezclado y ceniza volante (Lee et al., 2003).

Park et al. (Park et al., 2005) comprobaron que las mezclas sin ceniza volante mostraron un esfuerzo umbral de cizalla ligeramente mayor que las que contenían ceniza volante, y además observaron que tanto el esfuerzo umbral de cizalla como la viscosidad plástica aumentaron ligeramente con el aumento del contenido de cenizas volantes (ver Figura 3.14).

Beycioğlu y Aruntas (Beycioğlu y Aruntas, 2014) indicaron que las cenizas volantes mejoraron la fluidez y la viscosidad de un hormigón autocompactante puesto que la forma de las partículas de cenizas era esférica y su superficie era lisa y, esto causó una reducción en la demanda de agua, lo que redujo la fricción entre las partículas.

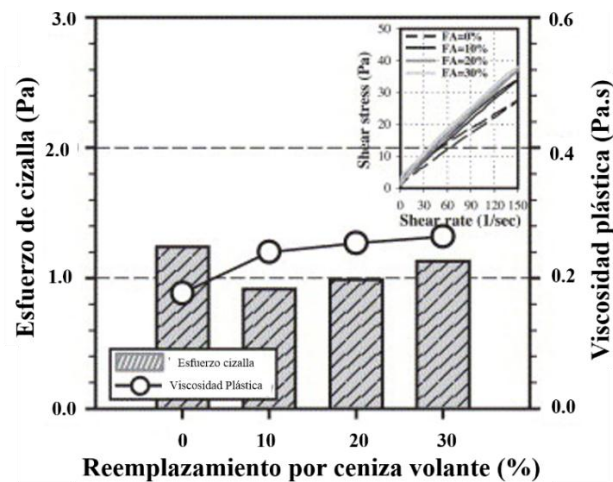


Figura 3.14 Efecto del % de reemplazamiento de ceniza volante (FA) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-FA y las curvas reológicas medidas. [Adaptada de: Park et al., 2005]

El hormigón dinámico inteligente (*Smart Dynamic Concret*, SDC) es un hormigón innovador que no requiere vibración para su colocación y compactación, ya que es altamente fluido. Una investigación sobre el comportamiento reológico de SDC (Bauchkar y Chore, 2017) mostró que, el reemplazamiento de OPC (0-40%) por cenizas volantes (FA) aumentaba el valor del esfuerzo de cizalla estático de 56.6 Pa a 64.3 Pa en hormigones de SDC preparados con arena natural (ver Figura 3.15) y que este aumento era superior cuando los hormigones de SDC estaban preparados con arena triturada (61.8 Pa a 80.2 Pa). Los autores atribuyeron este aumento del esfuerzo de cizalla al efecto de los áridos finos y la forma de las cenizas volantes. La viscosidad también aumentaba al aumentar el porcentaje de reemplazamiento de OPC por FA debido a la forma esférica de las partículas de ceniza volante y a su finura. Así mismo, los hormigones de SCD preparados con arena triturada mostraron una baja viscosidad en comparación con los hormigones de SCD de arena natural, lo que se debe principalmente a un mayor módulo de finura de arena triturada (módulo de finura es 3.41) que el de la arena natural (módulo de finura es 2.32).

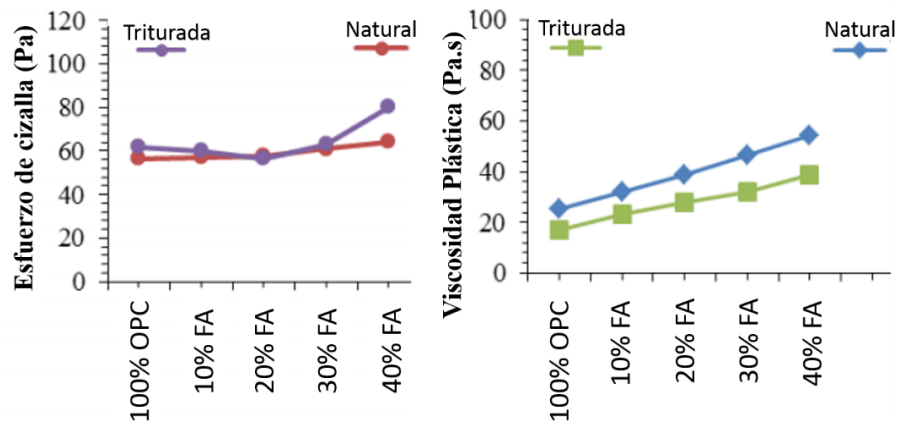


Figura 3.15 Efecto del % de reemplazamiento de ceniza volante (FA) sobre las propiedades reológicas de los hormigones OPC-FA con arena triturada y arena natural. [Adaptada de: Bauchkar y Chore, 2017]

- Reemplazamiento parcial de OPC por humo de sílice.

Los efectos sobre las propiedades reológicas de los materiales basados en cemento debido la sustitución de cemento Portland por humo de sílice también ha sido estudiada en la literatura. Mediante la adición de humo de sílice, se puede aumentar la densidad de empaquetamiento, llenando los poros entre los granos de cemento. Así mismo, la alta superficie específica del humo de sílice puede disminuir la trabajabilidad del material en estado fresco.

La mayoría de estudios revelan que la adición de humo de sílice aumenta el esfuerzo de cizalla y la viscosidad plástica y, por tanto, reduce la fluidez y la trabajabilidad de estas mezclas (Ferraris et al., 2001; Vikan y Jutnes, 2003; Lu et al., 2015; Tattersall, 1991).

Park et al. (Park et al., 2005) indicaron que al aumentar el reemplazamiento de OPC por humo de sílice (SF) aumentaba tanto el esfuerzo umbral de cizalla como la viscosidad plástica independientemente del porcentaje de sustitución (ver Figura 3.16).

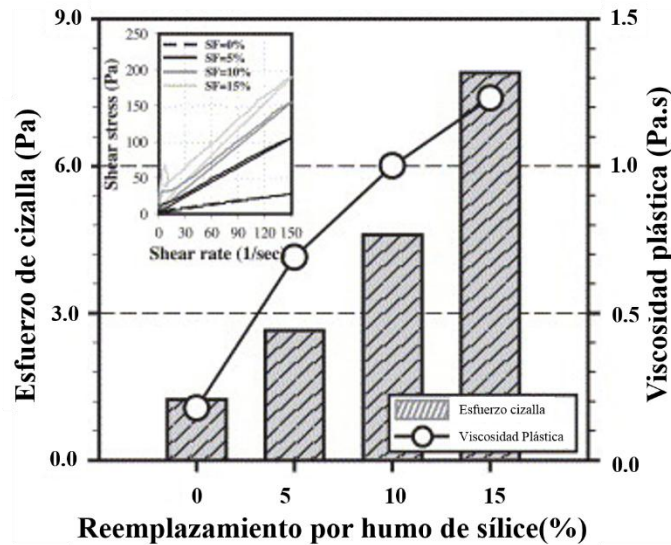


Figura 3.16 Efecto del porcentaje de reemplazamiento de humo de sílice (SF) sobre las propiedades reológicas de las pastas OPC-SF y las curvas reológicas medidas. [Adaptada de: Park et al., 2005]

La adición de humo de sílice a la pasta de cemento portland (Shanahan et al., 2016) aumentó el esfuerzo umbral de cizalla, observándose un aumento significativo al 21% de reemplazo de cementos (ver Figura 3.17). En presencia de aditivos químicos, el aumento del valor del esfuerzo umbral de cizalla con el aumento en el contenido de humo de sílice de 0 a 21% fue menos pronunciado, aunque un aumento del 21 al 30% en el contenido de SF dio como resultado un aumento muy significativo del esfuerzo umbral de cizalla, lo cual significa que en las relaciones agua/cemento que utilizaron en este trabajo, las dosis fijas de los aditivos químicos fueron insuficientes para mantener la trabajabilidad al aumentar el reemplazo de cemento por el humo de sílice.

Calcina-Flores et al. (Calcina-Flores et al., 2017) evaluaron la influencia de cuatro materiales diferentes basados en sílice (cuarzo, cuarzo ultrafino, humo de sílice y nano sílice) sobre la reología en pastas de cemento con un 2.5% de reemplazo de cemento (ver Tabla 3.1) y diferentes dosis de superplastificante. Los resultados indicaron que todos los datos se ajustaban al modelo de Bingham. Los resultados indicaron que las pastas de cemento con cuarzo (P-QZ1), cuarzo ultrafino (P-QZ2) y humo de sílice (P-SF) no presentaban diferencias significativas en las viscosidades plásticas en comparación con la pasta de cemento de referencia (P-Ref), cuando se usan diferentes dosis de superplastificante para alcanzar la consistencia especificada. El uso de nano sílice (P-NS) dio como resultado un aumento en la viscosidad plástica de aproximadamente 80% en comparación con P-REF, siendo muy superior a los demás. El

esfuerzo de cizalla de las pastas P-QZ2, P-SF y P-NS fue mayor que el valor observado en la pasta de referencia (34.8 Pa), encontrando el valor máximo en la pasta P-SF (41.9 Pa). Los autores concluyeron que el uso de materiales más finos aumentó el esfuerzo umbral de cizalla.

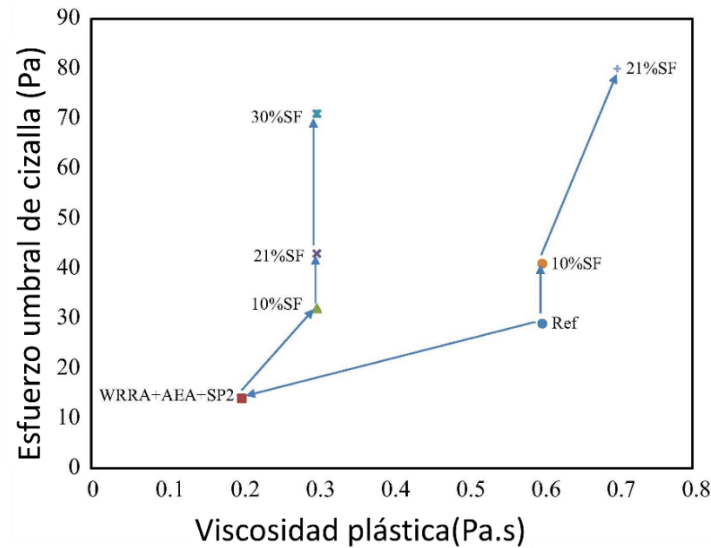


Figura 3.17 Efecto del humo de sílice (SF) en el comportamiento reológico de las pastas sin aditivos (Ref) y con aditivos (Aditivo de entrada de aire (AEA), aditivo reductor de agua y retardante (WRR) y un aditivo superplastificante de poliacrilato (SP2)). [Adaptada de: Shanahan et al., 2016]

Tabla 3.1 Parámetros reológicos de las pastas (los coeficientes de variación se indican entre paréntesis) (Calcina-Flores et al., 2017).

	P-REF	P-QZ1	P-QZ2	P-SF	P-NS
μ (mPa s)	74 (3.5%)	70 (1.5%)	67 (3.4%)	73 (3.2%)	136 (0.8%)
τ_0 (Pa)	34.8 (2.2%)	29.7 (2.8%)	39.4 (2.2%)	41.9 (2.3%)	37.6 (7.4%)

El efecto de la incorporación de 15 a 25% de humo de sílice en el comportamiento reológico de los morteros de cemento de alto rendimiento ha sido estudiado por Koutný et al. (Koutný et al., 2018), utilizando dos cementos con diferente composición mineralógica (CEM I 52.5 N y CEM I 52.5 R), siendo la cantidad de aluminatos de calcio superior en el cemento CEM I 52.5 R. Estos autores observaron que el aumento en la cantidad de humo de sílice en los morteros conducía a un aumento en el esfuerzo de cizalla dado que las partículas de cemento están lo suficientemente cerca una de la otra para que en el espacio entre ellas pueda llenarse con partículas esféricas humo de sílice y al aumentar la cantidad de humo de sílice aumenta la

concentración de volumen de sólidos (ϕ) y, por tanto, aumenta el esfuerzo de cizalla. Además, estos autores también comprobaron que el contenido de C_3A era un parámetro fundamental responsable de la trabajabilidad de los morteros (como se ha explicado anteriormente).

Recientemente, se ha investigado el efecto que tiene sobre el comportamiento reológico la adición de zeolita superfina junto con humo de sílice en pastas de cemento (Chen et al., 2018) a diferentes relaciones agua/cemento (0.45-0.70) (ver Figura 3.18). Los resultados han mostrado que, en presencia de humo de sílice, la adición de zeolita superfina como reemplazamiento del cemento disminuye la fluidez ya que aumenta la densidad del empaquetamiento y el área de superficie sólida de los materiales cementosos. Por ejemplo, a una relación agua/cemento de 0.6, el reemplazamiento del 20% de OPC por zeolita superfina disminuye la fluidez de 95 mm a 57 mm. Por tanto, para lograr la misma trabajabilidad sería necesario utilizar un aditivo superplastificante.

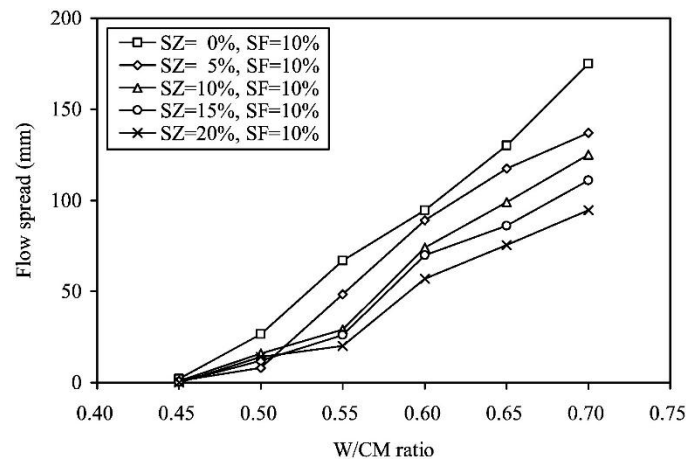


Figura 3.18 Fluidez de una pasta de cemento con 10% de humo de sílice (SF) y diferentes reemplazamientos del cemento por una zeolita superfina (0-20%) (Chen et al., 2018).

- Reemplazamiento parcial de OPC por caliza.

Existe una gran discrepancia entre los resultados obtenidos para la incorporación de polvo de piedra caliza en las propiedades reológicas de los sistemas de cemento Portland.

Vance et al., (Vance et al., 2013) observaron que la adición de polvo de piedra caliza en pastas de OPC aumentaban los valores tanto de esfuerzo de cizalla como de viscosidad plástica, por lo que disminuía la trabajabilidad del cemento, debido a la mayor fricción entre las partículas. Por el contrario, Adjoudj et al., (Adjoudj et al., 2014) demostraron que la adición de polvo de piedra caliza disminuía los valores del esfuerzo de cizalla y la viscosidad plástica.

La influencia del polvo de piedra caliza en las propiedades reológicas depende del empaquetamiento de partículas y la demanda de agua, que podría traducir en valores de distribución de tamaño de partícula o de área de superficie específica. El objetivo de la investigación de Gołaszewska y Giergiczny (Gołaszewska y Giergiczny, 2018) fue estudiar la influencia de la incorporación de polvo calizo de dos piedras calizas en las propiedades reológicas de morteros de cemento Portland. Estos autores concluyeron que el efecto de la distribución del tamaño de partícula era determinante en los valores de esfuerzo de cizalla y viscosidad plástica. La adición de polvo de piedra caliza con mayor cantidad de finos era responsable de un aumento en el valor del esfuerzo de cizalla.

○ Presencia de aditivos químicos:

Para mejorar la trabajabilidad y la reología de los sistemas cementantes se puede aumentar la relación líquido/sólido, pero esto conlleva problemas posteriores como un aumento de la porosidad y por tanto, una disminución de las resistencias mecánicas. Por eso, una buena forma de mejorar y modificar la reología es mediante la incorporación de aditivos. Además de los beneficios técnicos, la utilización de aditivos presenta beneficios económicos y medioambientales ya que reduce la cantidad de agua y/o cemento, reduce la vibración en la puesta en obra y permiten la incorporación de materiales reciclados de hormigón. El tipo de aditivos químicos tiene una gran influencia en las propiedades reológicas de los sistemas de cemento Portland (Ferraris et al., 2001; Koehler y Fowler, 2004; Hanehara y Yamada, 1999; Papo y Piani, 2004; Asghari et al., 2016) siendo especialmente beneficiosos el uso de aditivos de tipo plastificantes y superplastificantes.

En general, la adición de aditivos superplastificantes produce un descenso en el valor del esfuerzo umbral de cizalla y en la viscosidad plástica, siendo el primero de mayor intensidad (Panchal et al., 2018). Cuanto mayor es la dosificación de un aditivo, mayor es el efecto fluidificante que induce hasta llegar a su punto de saturación (Puertas et al., 2005).

Alonso et al. (Alonso et al., 2007) estudiaron el efecto que manifestaban cuatro aditivos de policarboxilato y poliéter, con diferencias estructurales, sobre las propiedades reológicas de pastas de cemento de diferente composición química y diferentes adiciones activas (CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 R, CEM I 52.5 N / SR, CEM II / AV 42.5R, CEM II / BL 32.5 R, CEM III / B 32.5R, BL I 52.5R y CAC), y observaron que la incorporación de los aditivos no modificaba el modelo reológico de las pastas, ya que se ajustaban todas al modelo reológico de Bingham. Estos autores observaron que pastas de cementos con similar composición química y mineralógica (CEM I 42.5R y CEM I 52.5R) requerían diferente cantidad de aditivo para obtener un efecto fluidificante similar, siendo superior la dosificación en el caso de CEM I 52.5R, debido a que la superficie específica este cemento era mayor ($481.5 \text{ m}^2/\text{g}$) que la del CEM I 42.5R ($386.7 \text{ m}^2/\text{g}$). También concluyeron que, dependiendo de la naturaleza de la adición se modificaba el efecto fluidificante del aditivo: las pastas de cemento con escoria (CEM III/B 32.5R) exhibían reducciones del esfuerzo umbral de cizalla incluso a dosificaciones de aditivos del 0.1%, mientras que las pastas de cemento con adición de caliza (CEM II/BL 32.5R) y con ceniza volante (CEM II/AV 42.5R), el efecto de los aditivos es similar al inducido en pastas de cemento sin adición. En pastas de cementos de aluminato de calcio (CAC) se produce la mayor reducción del esfuerzo de cizalla y de la viscosidad plástica, incluso a bajas dosificaciones de aditivos aunque dicha fluidez se pierde muy rápidamente en el tiempo. Las pastas de BL I 52.5R (cemento blanco) mostraron las menores modificaciones de su fluidez al adicionar los aditivos debido a su alto contenido en C_3A , siendo esta fase la que presenta una mayor afinidad por los aditivos. En general se observó una mayor adsorción de los aditivos de poliéteres de policarboxilato a medida que se incrementaba su contenido en grupos carboxilato, con el consecuente mayor descenso del esfuerzo de cizalla umbral.

Por tanto, el comportamiento reológico se ve modificado dependiendo del tipo de cemento (composición química y mineralógica, finura y distribución del tamaño de partícula), de la adición y de las características estructurales y dosificación de los aditivos (Papo et al., 2010).

El estudio del efecto que juega la adición de un aditivo superplastificante (policarboxilatos) para mejorar las propiedades reológicas de morteros de OPC (con relación árido/cemento 3:1 y relación agua/cemento 0.55) fue estudiado por Adjoudj et al. (Adjoudj et al., 2014). Se determinó (ver Figura 3.19) que la adición de este superplastificante mejoraba la trabajabilidad del mortero ya que aumentaba su *slump* y disminuía los valores de esfuerzo de cizalla y de viscosidad plástica. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Fares et al. (Fares et al., 2009).

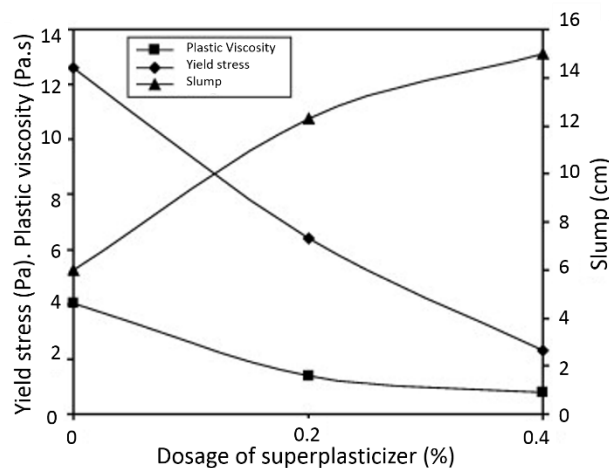


Figura 3.19 Efecto del superplastificante sobre las propiedades reológicas del mortero sin adición de minerales (Adjoudj et al., 2014).

○ Presencia de áridos:

➤ **Relación árido/cemento:**

La variación de la relación árido/cemento también afecta al comportamiento reológico de los sistemas cementantes. Un aumento en el contenido de cemento, a una relación constante de agua/cemento, proporciona mayor cantidad de pasta para recubrir los áridos y llenar los espacios existentes entre las partículas del árido, lo que produce una mejor trabajabilidad, y una disminución en los valores de los parámetros reológicos (Vom Berg, 1979; Barnes et al., 1989; Smeplass, S., 1994; Koehler y Fowler, 2004; Hu y Wang, 2007; Westerholm, 2008, Laskar, 2011; Harini et al., 2012).

Marar y Eren (Marar y Eren, 2011) observaron que la disminución de la relación árido/cemento aumentaba la trabajabilidad de los hormigones de OPC.

Kuder et al. (Kuder et al., 2007) añadieron árido a una pasta de cemento que tenía relación agua/cemento 0.45 y observaron que la adición de árido tenía una pequeña influencia en el esfuerzo umbral de cizalla, mientras que dicho efecto era muy significativo sobre la viscosidad (ver Figura 3.20).

Para morteros con relación agua/cemento de 0.45 (Kwasny et al., 2015), un aumento en el contenido de árido de 0 a 30% en volumen resultó en un aumento drástico en el valor del esfuerzo de cizalla (Figura 3.21). En una fracción de volumen de árido alta, el comportamiento reológico está dominado por la fricción que se ejercen entre las partículas de árido (Jiao et al., 2017).

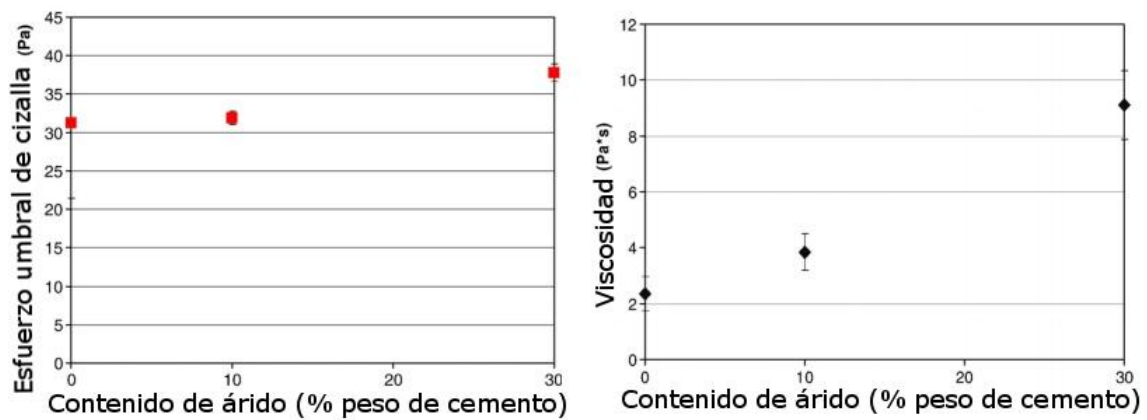


Figura 3.20 Efecto de la relación árido/ cemento en morteros de OPC con $w/c=0.45$. [Adaptada de: Kuder et al., 2007]

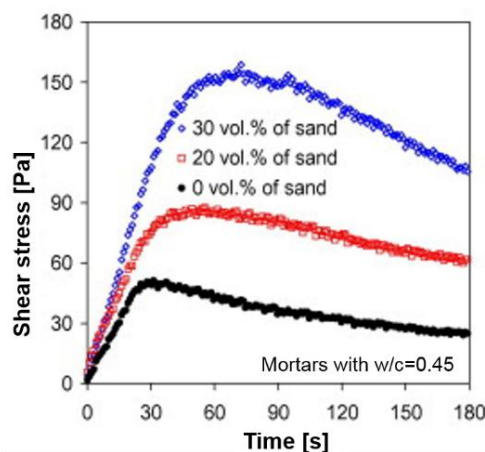


Figura 3.21 Efecto del aumento del volumen de árido en morteros de OPC con relación agua cemento (w/c) de 0.45 (Kwasny et al., 2015).

➤ **Forma, textura y naturaleza de las partículas de los áridos:**

Los factores de forma y textura de las partículas de los áridos tienen una fuerte influencia en la trabajabilidad y reología de los morteros y de los hormigones. La forma y la textura de la superficie del árido pueden variar desde partículas de árido redondeadas y lisas hasta muy angulosas y rugosas. La forma y textura del árido fino dependen tanto del tipo de roca madre o de la fuente de la que provenga el árido (estructura, tamaño del mineral y composición) como del diseño y operaciones de los equipos de extracción y trituración del mismo.

Por lo tanto, es muy importante realizar una caracterización morfológica inicial de las partículas del árido, cuantificando el índice de forma y textura de los mismos. Siguiendo esta premisa, Westerholm et al. (Westerholm et al., 2008) y Hafid et al. (Hafid et al., 2016) evaluaron la morfología de las partículas de áridos mediante microscopía óptica. Westerholm et al. (Westerholm et al., 2008) realizaron el estudio con 13 áridos procedentes de piedra granítica triturada y un árido de granito natural, clasificándolos dependiendo de factores de forma (f-forma, f-aspecto, f-radio y f-esfericidad, ver Figura 3.22). Además, realizaron un estudio de la influencia de la morfología de los árido sobre las propiedades reológicas de morteros y concluyeron que la viscosidad plástica y el esfuerzo umbral de cizalla aumentan cuando la partícula del árido es más angulosa, y que la forma angular de la partícula influye más en el parámetro reológico μ que en τ_0 (Tattersall, 1991). Este mismo resultado fue observado con anterioridad por Barnes et al., (Barnes et al., 1989), en suspensiones concentradas. Dichos autores afinaron que cualquier desviación de una forma esférica da como resultado un aumento de la viscosidad plástica.

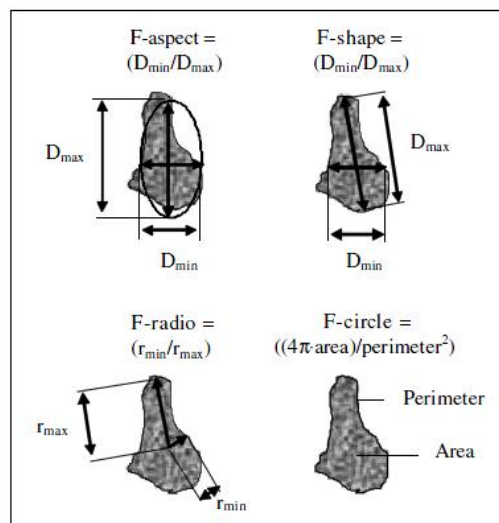


Figura 3.22 Definición de los diferentes factores de forma que describen la esfericidad de las partículas de árido (Westerholm et al., 2008).

Hafid et al. (Hafid et al., 2016) también comprobaron que existía una correlación entre la variación del esfuerzo umbral de cizalla y de la viscosidad plástica debido a un cambio en la morfología de la partícula. La Figura 3.23 muestra los resultados obtenidos por Clarke (Clarke, 1967), en los que se comprueba el efecto de la forma de la partícula en la viscosidad. Además, se comprueba que, con un aumento en la concentración, la rotación de partículas hace que aumente la fricción entre las partículas adyacentes, lo que resulta en un aumento de la viscosidad. En la Figura 3.24 se muestra la influencia del efecto de la forma de las partículas y de la cantidad de árido en los parámetros reológicos (Wallevik y Wallevik, 2011).

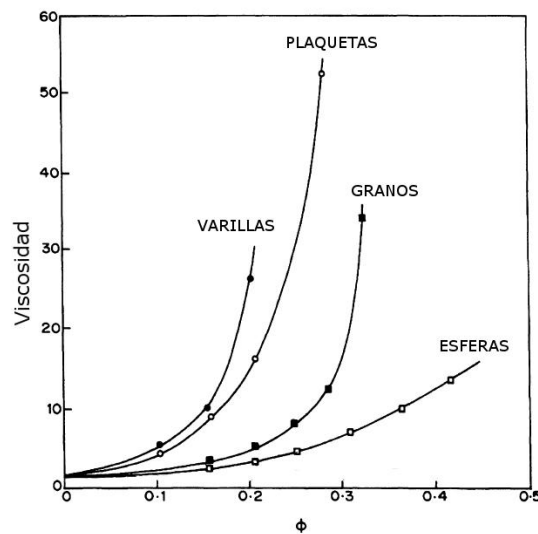


Figura 3.23 Efecto de la forma de las partículas en la variación de la viscosidad. [Adaptada de: Clarke, 1967]

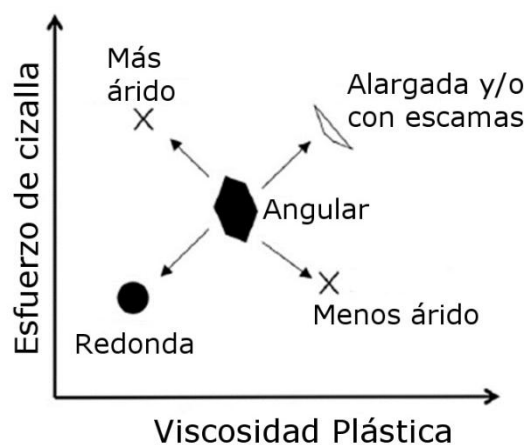


Figura 3.24 Influencia del efecto de la forma de las partículas y de la cantidad de árido en los parámetros reológicos. [Adaptada de: Wallevik y Wallevik, 2011]

Algunos autores (Quiroga, 2003; Hu, 2005; Westerholm et al., 2008; Harini et al., 2012; Hu y Wang, 2011) han demostrado que los morteros de OPC con partículas de árido más angulosas y ásperas demandaban más agua (o pasta) que aquellos morteros preparados con áridos que contenían partículas redondas y lisas. Hu (Hu, 2005; Hu y Wang, 2007) comprobó que los morteros con áridos que presentan menor volumen de huecos entre las partículas del árido exhibieron una mejor fluidez, ya que presentaban una mayor densidad de empaquetamiento (Nel Quiroga y Fowler, 2004; Erdogan y Fowler, 2005).

La influencia de la diferente naturaleza de los áridos en la reología, trabajabilidad y comportamiento mecánico de sistemas de OPC también han sido estudiada. Lopes Lima et al. (Lopes Lima et al., 2014) estudiaron la influencia de un árido reciclado (obtenido de los residuos de construcción y demolición) sobre las propiedades reológicas de los morteros OPC y compararon los resultados con los adquiridos con un árido natural. Los resultados obtenidos por estos autores mostraron que la presencia de árido reciclado provoca una disminución tanto del esfuerzo umbral de cizalla como de la viscosidad plástica con respecto al mortero que contiene el árido natural, lo que puede ser atribuido a la mayor relación cemento-agua de las mezclas con árido reciclado. Corinaldesi y Moriconi (Corinaldesi y Moriconi, 2009) evaluaron el comportamiento mecánico y reológico de los morteros de OPC preparados con tres tipos diferentes de áridos reciclados y observaron que la resistencia mecánica de los morteros preparados con los áridos reciclados es significativamente menor que los morteros con árido natural. Independientemente del árido utilizado, el comportamiento reológico se describió mediante el modelo de Bingham, acorde a toda la bibliografía existente en pastas, morteros y hormigones de cemento Portland (Banfill, 1994).

González-Taboada et al., (González-Taboada et al., 2017-a; González-Taboada et al., 2017-b) estudiaron el comportamiento reológico de los hormigones autocompactantes con diferentes porcentajes de reemplazo del árido reciclado (20, 50 y 100%). En primer lugar, observaron que era necesario agregar agua adicional para compensar la alta absorción de agua del árido reciclado. Además, demostraron que los hormigones autocompactantes con un 20% de reemplazo por árido reciclado mostraban un rendimiento reológico similar al hormigón autocompactante sin árido reciclado. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de reemplazo (superior al 20%), los hormigones autocompactantes eran menos robustos, porque les afectaba más la forma y textura del árido reciclado.

En la bibliografía de morteros y hormigones de OPC se puede comprobar que la naturaleza del árido tiene una clara influencia en la densidad de empaquetamiento (ϕ) (Hu y Wang, 2007; Cortes et al., 2008; Li et al., 2017; González-Taboada et al., 2017-b) y su cálculo es imprescindible para comprender el comportamiento reológico de estos sistemas. Los áridos reciclados presentan, normalmente, partículas irregulares y con forma angular, lo que hace que estos morteros u hormigones tengan mayor cantidad de huecos interparticulares y, por tanto, menor densidad de empaquetamiento que si se utiliza árido silíceo (redondeado). La pasta de cemento llena primero los huecos entre las partículas de árido y la pasta de "exceso" es la encargada de dispersar las partículas de los áridos con una fina capa de pasta que rodea cada partícula de árido y lubrica el mortero u hormigón (Powers, 1968). Por tanto, cuanto menor sea la densidad de empaquetamiento, mayor será el contenido de huecos a llenar y menor será la cantidad de pasta de "exceso" utilizada para lubricar el sistema, por lo que mayores serán los valores de los parámetros reológicos (Kwan y Mora, 2001; Ng y Justnes, 2016).

➤ **Distribución granulométrica del árido y tamaño de las partículas:**

Para obtener una reología y trabajabilidad adecuada en un mortero, se necesitará una cierta cantidad de pasta de cemento para llenar el espacio que hay entre las partículas del árido. Por lo tanto, la distribución granulométrica de las partículas del árido y el tamaño de las mismas desempeñan un papel crítico en la trabajabilidad y la reología de los morteros. Además, la distribución del tamaño de las partículas o granulometría afecta a la densidad de empaquetamiento y al contenido de vacíos (Nel Quiroga y Fowler, 2004).

Barnes et al., (Barnes et al., 1989) hicieron un estudio en suspensiones concentradas y observaron que una variada distribución granulométrica disminuía la viscosidad plástica porque al utilizar una granulometría de árido variada, las partículas más pequeñas llenan el espacio entre las partículas más grandes, de modo que da como resultado un mayor grado de empaquetamiento y, por lo tanto, requiere menores cantidades de pasta. La Figura 3.25 muestra que los morteros que posee un árido con una variada distribución granulométrica (G2, G3 y G4) presenta una curva de flujo por debajo de la de los morteros con árido de un solo tamaño (#30 y #50) (Hu, 2005).

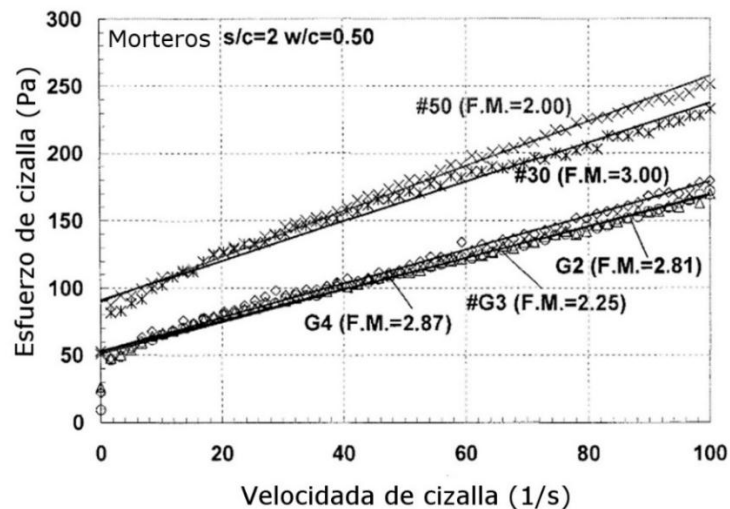


Figura 3.25 Efecto de la distribución granulométrica del árido en la reología de mortero con relación agua/cemento=0.5 y relación árido/cemento=2; F.M. es el módulo de finura del árido (cuanto mayor es F.M., más grueso es el árido). [Adaptada de: Hu, 2005]

Santos et al. (Santos et al., 2015) indicaron que los hormigones autocompactantes con distribución granulométrica variada mostraron valores de *slump* más altos, un menor riesgo de segregación y una mayor resistencia mecánica. El esfuerzo de cizalla del hormigón autocompactantes con distribución granulométrica variada fue menor que la de los hormigones autocompactantes con distribución granulométrica uniforme. La teoría del exceso de pasta puede explicar bien el efecto del árido sobre la fluidez del hormigón. En el caso de áridos bien graduados (con distribución granulométrica variada), la densidad del empaquetamiento y el área de superficie específica disminuyen, por lo tanto, es menor el cemento requerido para llenar los vacíos y se puede utilizar una cantidad adicional para el recubrimiento la superficie de las partículas de los áridos, por lo que se reduce la fricción y mejora la capacidad de flujo de hormigón.

Muchos autores (Golterman et al., 1997; Mindess et al., 2003; Khodakov, 2004; Bager et al., 2004; Westerholm et al., 2006-b; Hu y Wang, 2007; Han et al., 2017) afirman que un exceso o escasez de alguna de las fracciones granulométricas del árido provoca una peor trabajabilidad. Además, Quiroga (Quiroga, 2003) encontró que los morteros con áridos que presentaban una mayor densidad de empaquetamiento (que se relaciona con la forma y la textura), cuando la distribución granulométría del árido se mantenía constante, exhibían una mayor fluidez.

El tamaño de partícula del árido influye en el requerimiento de agua para una trabajabilidad determinada del mortero u hormigón (Galloway, 1994). Los áridos muy finos demandan más agua para una consistencia dada (Hu y Wang, 2007; Lim et al., 2013; Reddy y Gupta, 2008; Celik y Marar, 1996). Además, áridos con menor tamaño de partícula presentan mayores valores de esfuerzo umbral de cizalla debido a que, al disminuir el tamaño de partícula del árido, aumentar el área superficial de las partículas del árido y, aumentan las fricciones entre partículas porque requiere una mayor cantidad de pasta de cemento para recubrir todas las partículas (Westerholm et al., 2007; Westerholm et al., 2008; Bager et al., 2004; Hu, 2005; Banfill, 1994). Hu (Hu, 2005) realizó un estudio en morteros con áridos de diferentes diámetros de partícula y concluyó que los áridos de diámetros de partícula menor mostraban un mayor valor de τ_0 y de μ debido a menor densidad de empaquetamiento.

Ceruritis et al. (Ceruritis et al., 2017) han publicado recientemente una investigación sobre el efecto de la superficie específica, la forma y la mineralogía de los áridos triturados en la reología de la pasta de cemento y observaron que dicha reología es proporcional a la superficie específica y puede ser controlada modificando la distribución del tamaño de partícula y la fracción de volumen de los finos triturados.

La utilización de un árido con menor tamaño de partícula para la elaboración de los morteros de OPC también afecta a las resistencias mecánicas, observándose menores resistencias a la compresión que los morteros que contenían árido más grueso (Lim et al., 2013; Reddy y Gupta, 2008).

De acuerdo a la literatura existente, en la Tabla 3.2 se muestra un resumen de cómo afectan los factores en el esfuerzo de cizalla y en la viscosidad plástica en los sistemas de OPC.

Tabla 3.2 Factores que influyen en los parámetros reológicos.

	ESFUERZO DE CIZALLA	VISCOSIDAD PLÁSTICA
RELACIÓN AGUA/ CEMENTO Aumenta contenido de agua	DISMINUYE	DISMINUYE
FINURA DEL CEMENTO Aumento finura, aumenta superficie específica	AUMENTA	AUMENTA
C₃A DEL CEMENTO Aumento C ₃ A, aumenta reactividad	AUMENTA	AUMENTA
REEMPLAZO OPC POR ESCORIA Depende morfología partículas escoria	MIXTO	MIXTO
REEMPLAZO OPC POR CENIZA VOLANTE	DISMINUYE	MIXTO
REEMPLAZO OPC POR HUMO DE SÍLICE Aumenta superficie específica	AUMENTA	AUMENTA
ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES	DISMINUYE	DISMINUYE
RELACIÓN ÁRIDO/CEMENTO Aumento contenido cemento, menos fricciones entre partículas	DISMINUYE	DISMINUYE
FORMAS PARTICULAS ARIDO Más angulares	AUMENTA	AUMENTA
TEXTURA ARIDOS Partículas más rugosas	AUMENTA	AUMENTA
DISTRIBUCIÓN GRANULOMETRIA ÁRIDO Variada, mayor densidad empaquetamiento	DISMINUYE	DISMINUYE
TAMAÑO ARIDOS Áridos más finos, más fricciones, menor empaquetamiento	AUMENTA	AUMENTA

3.3. CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE

Los cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cements*, AACs) se definen como los conglomerantes resultantes de la interacción química entre precursores de aluminosilicatos (con altos o bajos contenidos en CaO) de origen natural (arcillas) o artificial (residuos y subproductos industriales como las escorias de horno alto, cenizas volantes, residuos cerámicos...) y disoluciones fuertemente alcalinas (Krivenko, 1992; Fernández-Jiménez y Palomo, 2009).

Los cementos activados alcalinamente presentan en general excelentes prestaciones mecánicas y, además, poseen un bajo calor de hidratación y una buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, ataque por sulfatos, fuego...) (Duxson et al., 2007; Skvara et al., 2005; Shi et al., 2006; Provis y van Deventer, 2009). Los AACs presentan ventajas medioambientales respecto a los cementos Portland (Shi et al., 2011; Palomo et al., 2014; Pacheco-Torgal et al., 2015; Singh et al., 2015-b) ya que reducen las emisiones de CO₂, reducen el consumo energético y reutilizan residuos y/o subproductos industriales (Flatt, et al., 2012; Habert, et al., 2011).

Además, la utilización de los cementos activados alcalinamente es muy versátil, ya que se pueden desarrollar una gran variedad de AACs debido al amplio espectro de precursores utilizados (escorias de alto horno, cenizas volantes, metacaolín...), de disoluciones activadoras (hidróxidos alcalinos, hidratos de silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos o la combinación de algunos de estos productos). Los cementos activados alcalinamente se utilizaron en China, en la antigua Unión Soviética y en otros países (Finlandia, Polonia) (Shi et al., 2006; Palomo et al., 2014; Torres-Carrasco y Puertas, 2017) para hacer edificios de gran altura para oficinas, vivienda civil y centros comerciales, traviesas de ferrocarril, chimeneas, vigas y columnas, zanja de riego, tuberías (ver ejemplos en Figura 3.26 a-d), almacenes, carreteras y revestimientos de túneles. Algunas de estas estructuras tienen más de sesenta años y su durabilidad se ha demostrado ampliamente.

En la actualidad, los cementos activados alcalinamente sólo se desarrollan a nivel industrial en EE.UU, Reino Unido, Dinamarca y Australia, pero están demostrando el uso práctico del hormigón de AACs en grandes proyectos de infraestructura civil y construcción doméstica (ver ejemplos en Figura 3.26 e-i). Por ejemplos, en la última década se han construido edificios como el Instituto de Cambio Global (GCI) de la Universidad de Queensland (Australia, 2013) y una casa en Charlotte (EE.UU, 2013) con paneles prefabricados de hormigón de AACs. Además, en el aeropuerto Brisbane West Wellcamp (Toowoomba, Australia, 2016) se han

utilizado 70000 toneladas de hormigón de AACs siendo este el proyecto más grande del mundo utilizando dicho material y así ahorrar más de 6600 toneladas de emisiones de carbono en la construcción del aeropuerto (Instituto de Geopolímero). La plaza Ekka en Brisbane (Australia, 2014) es el primer espacio público con más de 130 elementos prefabricados para asientos y muros de contención de AACs. Asimismo, los cementos activados alcalinamente se están utilizando actualmente para la estabilización y solidificación de desechos peligrosos y radioactivos, como recubrimientos protectores y de reparación, para la impresión en 3D de hormigones de AACs, para producir ladrillos, adoquines y bloques utilizado para construir casas residenciales, garajes y aceras. Una aplicación muy novedosa es la construcción de protección costera con bloques de hormigón de AACs para reparar y reforzar el rompeolas norte en Port Kembla (Australia, 2018).

El proceso de activación alcalina requiere fundamentalmente de dos componentes: por un lado, un precursor silicoaluminato de naturaleza amorfa y/o vítrea, y, por otro lado, de un activador alcalino.

Atendiendo a la composición química del precursor se pueden distinguir dos tipos diferentes de materiales susceptibles de ser activados alcalinamente:

- ✓ Materiales ricos en SiO_2 y CaO como son las escorias de alto horno las cuales se activan en condiciones alcalinas moderadas ($\text{NaOH} < 3 \text{ M}$). Los cementos de escorias activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Slag- AAS*) pertenecen a sistemas de $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. El principal producto de reacción es un silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H), similar al C-S-H obtenido durante la hidratación de cemento Pórtland pero con aluminio en su estructura (Fernández-Jiménez, 2000; Shi et al., 2006; Pacheco-Torgal et al., 2015).
- ✓ Materiales ricos en SiO_2 y bajos en CaO como el metacaolín y las cenizas volantes. En este caso, se requieren condiciones alcalinas más agresivas ($\text{NaOH} > 6 \text{ M}$). Los cementos de cenizas volantes activadas alcalinamente (*Alkali-Activated Fly Ash, AAFA*) se basan en sistema $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. El principal producto de reacción formado es un silicoaluminato sódico hidratado tridimensional (N-A-S-H) que puede considerarse como un precursor zeolítico (Provis y van Deventer, 2009; Pacheco-Torgal et al., 2015).

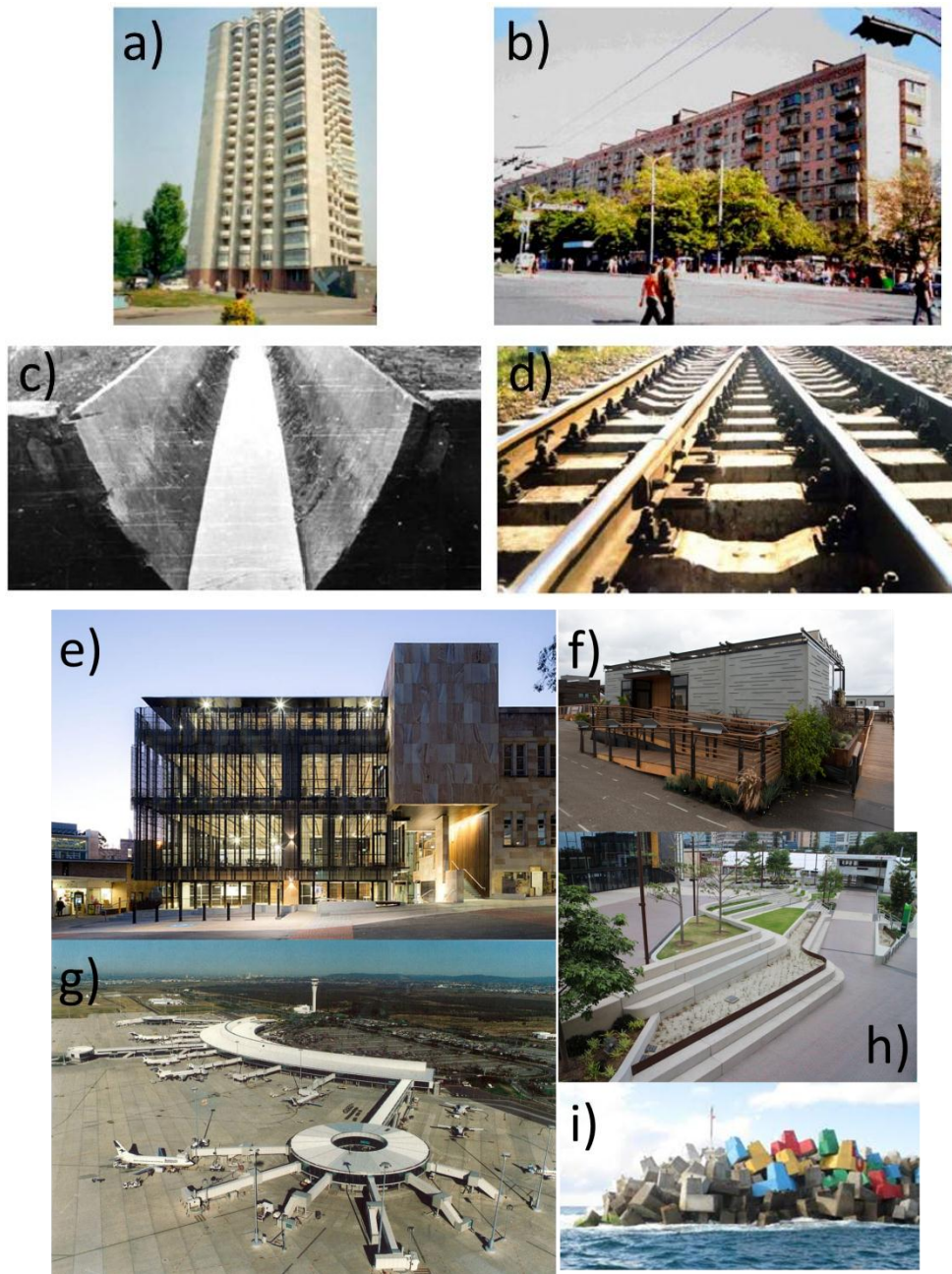


Figura 3.26 (a) Primer edificio residencial construido con hormigones de escoria activada alcalinamente, Berezina Street 2, Lipetsk, Rusia, 1987-1989. (b) Edificio residencial de 9 pisos en Mariupol, Ucrania, 1960. (c) Canalización construida entre 1962-1964. (d) Traviesas de hormigón producido por activación alcalina de escorias, línea Moscú-San Petersburgo (Rusia), 1989. (e) Instituto de Cambio Global (GCI) de la Universidad de Queensland (Australia), 2013. (f) Casa en Charlotte (EE.UU), 2013. (g) Aeropuerto Brisbane West Wellcamp, (Australia), 2016. (h) Plaza Ekka en Brisbane (Australia), 2014. (i) Rompeolas norte en Port Kembla (Australia, 2018) (Palomo et al, 2014; Shi et al., 2006; Instituto de Geopolímeros).

3.3.1. CEMENTOS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE

3.3.1.1. Producción y características

Las escorias vítreas de horno alto (*Blast Furnace Slag*, BFS) son materiales hidráulicos, es decir, que finamente molidas y amasadas con agua son capaces reaccionar y formar productos cohesivos.

Las escorias vítreas son residuos de la industria siderúrgica, los cuales se forman por la combinación de la ganga fundida del mineral de hierro, el azufre del coque y los fundentes (calizas y dolomías). Las diferencias entre las escorias vítreas de horno alto residen en la composición y el proceso de enfriamiento que hayan sufrido (Puertas, 1993; Puertas, 1995). La composición química de las escorias se basa fundamentalmente en CaO (hasta el 50%), SiO₂, MgO y Al₂O₃ (Provis y van Deventer, 2009). La composición química media de escorias de alto horno se recoge en la Tabla 3.3. Atendiendo a dicha composición química se puede clasificar las escorias de horno alto en dos tipos:

a) Escorias básicas: son las más reactivas químicamente y, por tanto, las más apropiadas para la preparación de cementos alcalinos. Las escorias básicas tienen un índice de basicidad $p_2 = ((\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2) > 1$.

b) Escorias ácidas: tienen un índice de basicidad $p_2 = ((\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2) < 1$. Suelen obtenerse en procesos siderúrgicos de minerales pobres en hierro (Puertas, 1993).

Una característica muy importante es el comportamiento hidráulico de la escoria. La actividad hidráulica de BFS se refleja a través de los índices de hidraulicidad (F) como es el índice $F_3 = ((\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2)$ (Puertas, 1993), que es el más utilizado.

En general, la BFS con relación CaO/SiO₂ entre 0.50 y 2.0, y la relación Al₂O₃/SiO₂ entre 0.1 y 0.6, se consideran adecuadas para la activación alcalina (Provis y van Deventer, 2014-a). Además, para que una escoria sea susceptible de ser activada alcalinamente debe contener desorden estructural (Pal et al., 2003; Duxson y Provis, 2008; Provis y van Deventer, 2009) y este se calcula mediante el grado de depolimerización (DP, ver Ecuación 3.9).

$$DP = n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - [n(\text{SO}_3) / n(\text{SiO}_2)] - 2n(\text{MgO}) - 0.5n(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

Ecuación 3.9

Tabla 3.3 Composición química de la escoria de alto horno (Puertas, 1993).

Componentes	Escoria de horno alto
CaO	30-50%
SiO	27-40%
Al ₂ O ₃	5-33%
Fe ₂ O ₃	<1%
MgO	1 – 21%
S ₂ ⁻	< 3%
Cr ₂ O ₃	0.003 – 0.007%
Cl ⁻	0.19 – 0.26%
TiO ₂	< 3%
F ⁻	0.09 – 0.23%
MnO ₂	< 2%
P ₂ O ₅	0.02 – 0.09%
Na ₂ O + K ₂ O	1-3%

Las escorias granuladas presentan entre un 90 y un 95% de material amorfo (fase vítrea, un silicato de calcio despolimerizado), siendo su principal fase cristalina la melillita (Fernández-Jiménez, 2000; Shi et al., 2006), que es una disolución sólida de gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y akermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). La reactividad de la escoria en los procesos de activación alcalina depende en gran medida (Swamy y Bouikni, 1990; Pacheco-Torgal et al., 2015; Li et al., 2002) del contenido de la fase vítrea, para los cuales se recomiendan valores superiores al 90%. Sin embargo, Pal et al. (Pal et al., 2003) observaron que una escoria con bajos contenidos de fase vítrea (30-65%) también ofrecía un buen comportamiento.

3.3.1.2. Activación alcalina de las escorias vítreas de horno alto: C–A–S–H

La activación alcalina de las escorias vítreas de horno alto es un proceso complejo. En primer lugar, se produce la destrucción inicial de la estructura de la escoria a través de procesos de disolución y precipitación. A continuación, se producen las reacciones de poli-condensación y de cristalización de los productos de hidratación formados (Huanhai et al., 1993; Li et al., 2010).

Las reacciones policondensación-cristalización se rigen mediante 3 mecanismos (Fernández-Jiménez y Puertas, 1997):

- Reacciones químicas de nucleación y crecimiento de fases hidratadas. A través de una reacción química superficial se forma una interfase reaccionante, punto de avance de la reacción.
- Interacciones “phase boundary”. Comienzan las interacciones químicas y los enlaces mecánicos en los límites de las fases formadas.
- Procesos de difusión a través de la capa de productos de hidratación.

Como resultado de la activación alcalina de las escorias vítreas se forma un aluminosilicato cálcico hidratado (principal producto de reacción) denominado C–A–S–H (ver Figura 3.27), al que el material debe sus propiedades mecánicas (Bernal et al., 2011). Este producto C–A–S–H es similar al producto C–S–H formado en las pastas de cemento Portland, pero el producto C–A–S–H incorpora en su estructura un importante porcentaje de aluminio. El producto C–A–S–H tiene una estructura atómica análoga a la tobermorita, es decir, estructuras apiladas (a lo largo del eje *c*), con cadenas de silicatos con estructura *dreierketten* con aluminio en su composición (aluminosilicato tetraédricamente coordinados) (Richardson, 2014; Geng et al., 2017) que se repiten periódicamente a intervalos de tres tetraedros. En cada intervalo, dos de los tetraedros están unidos a una capa de CaO. El producto C–A–S–H tiene una relación Ca/Si de 0.8-1.2, con una longitud de cadena media superior a la del C–S–H formado en cemento Portland. Además las cadenas de C–A–S–H incorporan mayor cantidad de aluminio que en el producto C–S–H, formando puentes y cationes Na⁺ para compensar el balance de carga producido por la sustitución del silicio por el aluminio (Fernández-Jiménez, 2000; Fernández-Jiménez et al., 2003-a; Puertas et al., 2004).

Es importante señalar que la composición y estructura del producto C–A–S–H dependen de la naturaleza (estructura y composición) de la escoria, del tipo y concentración del activador alcalino utilizado, de las condiciones de activación y de las condiciones de curado en las que se endurece el material. Pero sin duda, el factor que más influye en la estructura y composición del producto C–A–S–H es la naturaleza del activador empleado. Cuando el activador utilizado es NaOH, el proceso de activación es más rápido que cuando se utiliza *waterglass* lo que se debe al mayor pH de la disolución de NaOH (pH=13.6) frente al pH de la disolución de *waterglass* que es 13.1-13.3. Asimismo, el producto C–A–S–H al activar con NaOH (AAS-N) presenta una mayor relación Ca/Si, unas longitudes medias de cadena mayores y una estructura más ordenada que cuando se emplea como activador silicato sódico hidratado (AAS-WG). Además, mediante RMN-MAS los productos obtenidos en AAS-N se caracterizan por tener gran cantidad de unidades Q^2 (dímeros de tetraedros de silicato) y bajo contenido de unidades Q^3 (trímero de tetraedros de silicato), mientras que cuando se emplea *waterglass* el producto formado contiene una mayor cantidad de cadenas de silicatos más polimerizadas y con entrecruzamiento, con altos contenidos en unidades Q^2 y Q^3 (Fernández-Jiménez et al., 2003-a; Palacios y Puertas, 2006-b) como consecuencia de la mayor disponibilidad de especies de silicato presentes en la disolución (Puertas et al., 2011). Por esta razón, las resistencias mecánicas de AAS activadas con NaOH son menores que las obtenidas por AAS activadas con *waterglass*.

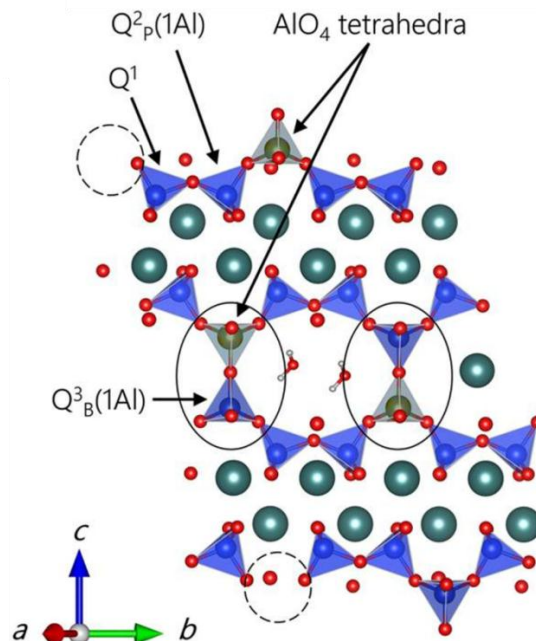


Figura 3.27 Esquema de la estructura del producto C–A–S–H. Las esferas de colores azul, rojo, verde, blanco y gris representan Si, O, Ca, H y Al, respectivamente (Geng et al., 2017).

Ben Haha et al. (Ben Haha et al., 2011-a) manifestaron la posibilidad del reemplazo de los cationes Ca^{2+} por Na^+ en C–A–S–H, dando lugar a la formación de un producto interno, tipo C–(N)–A–S–H en las escorias activadas con NaOH y con silicato sódico. Además, los productos de tipo C–(N)–A–S–H se han observado en la zona de transición interfacial entre los áridos silíceos y las escorias activadas alcalinamente con *waterglass* con un bajo contenido Ca/Si (Myers et al., 2013).

Por otro lado, la presencia de sodio y potasio en la capa intermedia puede disminuir la distancia de esta capa en C–A–S–H y acortar la longitud de la cadena de según lo observado por ^{29}Si RMN (L'Hôpital et al., 2016).

Como fases secundarias de la activación alcalina de escorias vítreas se ha detectado la presencia de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Wang y Scrivener, 1995; Fernández-Jiménez, 2000; Ben Haha et al., 2011-b; Ben Haha et al., 2012) en escorias ricas en MgO. La formación de hidrotalcita es diferente dependiendo del activador alcalino utilizado, ya que las escorias activadas con NaOH mostraron una hidrotalcita que presentaba una mayor cristalinidad que las formadas al emplear *waterglass* (Puertas et al, 2004).

Zeolitas como gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) y garronita ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$) fueron localizadas en escorias ricas en Al_2O_3 y pobres en MgO. Además, se ha detectado strätlingita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10}\cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$) al activar las escorias con disoluciones de *waterglass* (Lothenbach y Gruskovnjak, 2007) y fases tipo AFm (C_4AH_{19}) en escoria activada con NaOH (Bernal et al., 2014-b).

Recientemente se ha concluido que cuando la relación Ca/Si es baja se incorpora aluminio en la estructura de C–A–S–H, y que si la relación Ca/Si es alta el aluminio también se incorpora a la fase AFm. Asimismo, el grado de cristalinidad de C–A–S–H disminuye a medida que aumenta el contenido de aluminio (Kapeluszna et al., 2017).

3.3.1.3. Propiedades de cementos de escorias activadas alcalinamente

La utilización de cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente presenta grandes ventajas frente a la utilización de cemento Portland convencional, como rápidas y mayores resistencias mecánicas, una elevada resistencia al ataque químico, unos bajos calores de hidratación, resistencia a altas temperaturas y al fuego, un mejor comportamiento frente a la carbonatación y un menor coste económico y ambiental en su producción (Puertas, 1995; Pacheco-Torgal et al., 2012). Además, los morteros y hormigones de escorias activadas alcalinamente tienen la capacidad para inmovilizar metales pesados (Zhang et al., 2017)

a) Elevadas resistencias mecánicas

El hormigón de escoria activado con *waterglass* desarrolla unas buenas resistencias mecánicas a cortas edades, pudiendo alcanzar un valor de la resistencia a la compresión de 60 MPa, tras 1 día de curado.

Es sabido que el comportamiento resistente de AACs se debe a la naturaleza y tamaño del material de partida, temperatura de curado, tipo y concentración del activador utilizado. Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 1999) encontraron que la naturaleza del activador era el factor más significativo. Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 1999) propusieron el siguiente orden para los activadores alcalinos en función de las mejores resistencias mecánicas: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \gg \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$. Cuando se activan las escorias con hidróxido sódico o silicatos sódicos se obtienen mayores resistencias a edades tempranas que cuando se emplean carbonatos sódicos. Fernández-Jiménez y Puertas (Fernández-Jiménez y Puertas, 2001) dedujeron que esto era debido a que la presencia de un alto contenido en CO_3^{2-} originaba la formación de productos carbonato sódico-cálcico, los cuales precipitaban y ralentizaban el proceso de activación de la escoria, afectando al fraguado y al endurecimiento inicial. Sin embargo, estos mismos autores observaron que, a edades más avanzadas ese efecto se minimizaba y las escorias activadas con Na_2CO_3 llegaban a presentar resistencias mecánicas superiores a las escorias activadas con NaOH . Wang et al. (Wang et al., 1994) estudiaron el efecto que tenía la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (módulo de silicatos) (de 0 a 3) del *waterglass* y la naturaleza de la escoria (ácida, básica y neutra) en las resistencias mecánicas y observaron que dependiendo de la naturaleza de la escoria había un módulo óptimo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ para alcanzar las mayores resistencias mecánicas. Este módulo estaba entre 1 y 1.5 para escorias de naturaleza básica, 0.9 y 1.3 para escorias neutras y entre 0.75 y 1.25 para escorias ácidas (ver Figura 3.28).

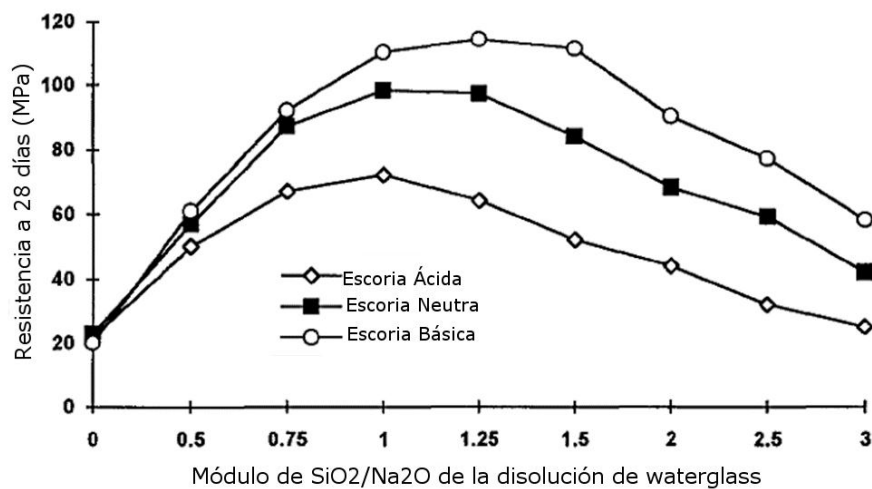


Figura 3.28 Influencia del módulo SiO₂/Na₂O y la naturaleza de las escorias en las resistencias mecánicas AAS-WG. [Adaptada de: Wang et al. 1994]

Varios estudios han demostrado la influencia de la concentración del activador sobre las resistencias mecánicas (Wang et al., 1994; Fernández-Jiménez et al., 1999). En concreto, Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 1999) concluyeron que los valores óptimos para unas buenas resistencias mecánicas en escorias eran concentraciones de Na₂O entre el 3% y el 5% sobre peso de la escoria, ya que valores inferiores retrasan su activación y valores superiores originan eflorescencias debidas al exceso de álcalis en el sistema.

b) Elevada resistencia al ataque químico

En general, los cementos y hormigones de escorias activados alcalinamente presentan una elevada resistencia y durabilidad frente a agentes agresivos (ataque por sulfatos, penetración de cloruros, carbonatación) y, además, son más estables frente a medios ácidos que los cementos de OPC.

El ataque de sulfato (SO₄²⁻) es una de las formas comunes de deterioro del hormigón. En los sistemas de cemento Portland, los sulfatos reaccionan con productos de hidratación del aluminato tricálcico, y con portlandita (Ca(OH)₂) y forman productos expansivos como etringita (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O), thaumasita (Ca₆Si₂(CO₃)₂(SO₄)₂(OH)₁₂·24H₂O) y yeso (CaSO₄·2H₂O) los cuales causan tensiones internas, expansión, grietas y pérdida de resistencias en la estructura (Taylor, 1997; Bascarevic, 2015). Diversas investigaciones (Krivenko, 1994; Bakharev et al., 2002; Komljenović et al., 2013; Bernal y Provis, 2014-a) han determinado que las escorias activadas alcalinamente presentan una mejor resistencia al ataque por sulfatos que los sistemas de OPC. Más concretamente, Puertas et al. (Puertas et al., 2002) revelaron que el activador alcalino presentaba una gran influencia en la resistencia a los sulfatos y, concluyeron,

que los morteros activados con NaOH eran los más susceptibles al ataque por sulfatos y agua de mar, como consecuencia de la formación de yeso y etringita, mientras que los morteros más estables frente al ataque por sulfatos eran los morteros de AAS activados con *waterglass*. También se ha evaluado la resistencia al ataque por sulfatos en un hormigón de escoria activado alcalinamente después de cinco ciclos de inmersión en disolución saturada de sulfato de sodio durante 24 horas, seguido de secado de la muestra (105 ± 5 °C durante 24 h) (Chi, 2012) y se ha podido concluir que el hormigón de AAS presenta una menor pérdida de peso en comparación con el hormigón OPC. No obstante, hormigones de escoria activados alcalinamente curados a una humedad relativa del 80% y a una temperatura de 60 °C antes del ensayo mostraron un aumento en las resistencias a compresión después del tratamiento con la disolución de sulfato de sodio.

La resistencia a medios ácidos es una de las propiedades requeridas para los materiales estructurales, y por ello, numerosos autores (Shi y Stegemann, 2000; Bakharev et al., 2003; van Deventer et al., 2010; Bernal et al., 2012) han estudiado el ataque ácido en los sistemas de escorias activados alcalinamente y han afirmado que estos sistemas son mucho más resistentes al ataque ácido que los OPC. Esto se debe al menor contenido de calcio en C–A–S–H formado en los sistemas de AAS, lo que le confiere una mayor estabilidad en disoluciones ácidas (Wu et al., 1993; Varga et al., 2014). En un estudio (Shi, 2003) comparativo de la corrosión de pastas de AAS y pastas de OPC en medios ácidos (disoluciones de ácido nítrico y ácido acético con pH= 3) se determinó que después de 580 días de inmersión en ácido nítrico, las pastas de OPC se corroyeron, aproximadamente, 2.5 mm, mientras que las pastas de escoria activadas alcalinamente se corroyeron alrededor de 1.3 mm (ver Figura 3.29-a). Así mismo observaron que, la inmersión en ácido acético provocaba una mayor corrosión en las pastas de OPC, ya que después de 60 días de inmersión, las pastas de OPC se corroyeron 15 mm de cemento Portland y sólo 5 mm en la pasta de AAS (ver Figura 3.29-b). Además, se concluyó que el ácido acético es mucho más agresivo que el ácido nítrico. Bakharev et al. (Bakharev et al., 2003) realizaron un estudio de la resistencia de hormigones de escoria activados con *waterglass* en ambientes ácidos (ácido acético con pH=4 durante 12 meses) y observaron que los hormigones de AAS mostraban una resistencia a los ácidos más alta que los hormigones similares de OPC, con pérdidas de resistencia mecánica del 33% para los hormigones de AAS frente al 47% para los hormigones de OPC.

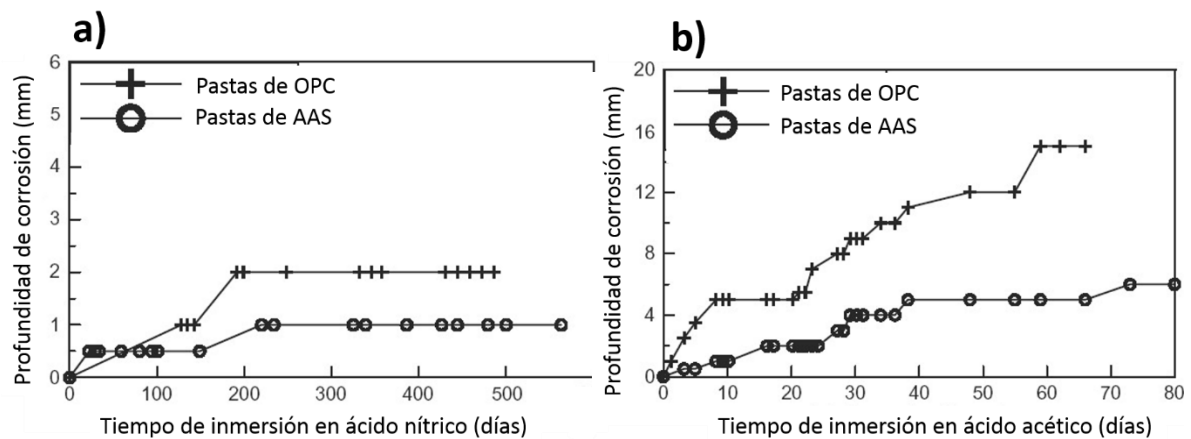


Figura 3.29 Influencia del tiempo de inmersión en ácido para las pastas de cemento Portland (OPC) y pastas de escoria activadas alcalinamente (AAS) a) ácido nítrico b) ácido acético.

[Adaptada de: Shi, 2003]

Como es sabido, la evaluación de las resistencias de un material en medios ácidos son ensayos que se realizan durante largos periodos de tiempo. Recientemente, Mellado et al., (Mellado et al., 2017) han descrito dos pruebas rápidas para evaluar la resistencia al ataque del ácido nítrico ($\text{pH}=2$) en algunas pastas activadas alcalinamente preparadas a partir de escoria, ceniza volante, catalizador de craqueo catalítico de petróleo gastado y residuos cerámicos y comparar los resultados con pastas de OPC. La primera prueba que han desarrollado es calcular la capacidad de neutralización del ácido de cada uno de los materiales en polvo y han representado este dato frente al tiempo (para cada pH (2, 4 y 7)) con el fin de predecir su comportamiento durante el ataque ácido. El segundo ensayo desarrollado es una técnica de control de pérdida de masa / consumo de ácido para evaluar muestras a lo largo del tiempo. Gracias a estas dos técnicas concluyeron que la pasta OPC mostró la mayor degradación en el ácido nítrico, mientras que, las pastas activadas alcalinamente que poseían el menor contenido de calcio (cenizas volantes y catalizador de FCC gastado) presentaron el mejor rendimiento en medio ácido.

c) Bajos calores de hidratación

Las pastas, morteros y hormigones de escorias activadas alcalinamente se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación (Puertas, 1995), siendo $1/3$ ó $1/2$ menores que los desarrollados por los cementos Portland. Esto se debe a que la disolución de la escoria es menos exotérmica que el cemento. Gracias a estos bajos calores de hidratación, los hormigones de escorias activadas alcalinamente se utilizan para la fabricación de grandes obras en masa (presas).

Además, la naturaleza del activador alcalino tiene una clara influencia en las curvas calorimétricas. La activación de escoria activada con NaOH o Na₂CO₃ generalmente conduce a una menor liberación de calor total durante las primeras 24 horas de reacción en comparación con las escorias activadas con *waterglass* que presentan un proceso de reacción más lento (Fernández-Jiménez y Puertas, 1997).

La concentración de SiO₂ tiene un fuerte efecto sobre la cinética de reacción y sobre el grado de hidratación dependiendo de la etapa de la reacción (Gebregziabiher et al., 2015). Durante las primeras 20 horas, al aumentar el módulo de SiO₂/Na₂O, disminuye la alcalinidad del medio y se produce una progresión más lenta de la reacción. Al aumentar el contenido de Na₂O, la velocidad de reacción es muy rápida, y el período de inducción es menor (Ballekere Kumarappa y Peethamparan, 2017).

d) Resistencia a altas temperaturas

Es sabido que las altas temperaturas pueden causar daños significativos en las estructuras de los edificios (desprendimiento de la estructura de hormigón y degradación de las propiedades mecánicas) causado por la liberación espontánea de grandes cantidades de calor y gases (Sakkas et al., 2013; Panias et al., 2015). Por ello, es muy importante el estudio de la resistencia al fuego de los materiales de construcción. Desde 1970, se han llevado a cabo investigaciones para estudiar el comportamiento de AACs frente a altas temperaturas y, diversos autores han llegado a la conclusión de que, los hormigones de escorias activadas alcalinamente muestran una mejor resistencia al fuego que los hormigones de OPC (Rovnaníková et al., 2002; Cheng y Chiu, 2003; Davidovits, 2011) ya que los hormigones de cemento Portland pierden su comportamiento estructural por debajo de 500 °C, mientras que los hormigones de escorias activada alcalinamente mantienen su comportamiento estructural entre 500-700 °C. Por esto, los morteros y hormigones de escoria activadas alcalinamente pueden ser utilizados como materiales refractarios.

3.3.2. CEMENTOS DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE

3.3.2.1. Producción y características

Las cenizas volantes (*Alkali-Activated Fly Ash*, AAFA), son un subproducto de la calcinación del carbón mineral usado en la generación de energía eléctrica en centrales termoeléctricas, el cual se recoge mediante procedimientos de recuperación de partículas como precipitación electrostática o captación mecánica. En la Figura 3.30 se pueden observar las centrales termoeléctricas que operan en España, resaltada la central termoeléctrica de Compostilla, de la cual proceden las cenizas volantes utilizadas en la presente Tesis Doctoral.



Figura 3.30 Centrales termoeléctricas españolas.

Las cenizas volantes son generalmente de naturaleza amorfa, no obstante, presentan fases cristalinas como mullita, cuarzo y óxidos de hierro. Están compuestas de microesferas denominadas cenosferas y su diámetro varía entre 1 y 150 micras.

Si bien la composición de las cenizas volantes es variable, los principales compuestos son los siguientes: sílice (SiO_2), óxido de calcio (CaO), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3) y partículas de inquemados de carbón. Además, presentan pequeñas cantidades de MgO , SO_3 , álcalis (Na_2O y K_2O) y trazas de óxidos de titanio, vanadio, manganeso, etc. (García-Lodeiro et al., 2015).

Según el contenido de óxido de calcio, las cenizas volantes se pueden clasificar en dos tipos, según la norma ASTM C618-08a:

- Cenizas volantes silíceas (tipo F): son cenizas que presentan contenidos de CaO inferiores al 10% (en peso). Están compuestas principalmente por dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3) y su pH suele ser superior a 10. Pueden presentar una superficie exterior lisa o rugosa, dependiendo de si prima el óxido de calcio o el de hierro, respectivamente. Es el tipo de ceniza empleada en activación alcalina.
- Cenizas volantes calcáreas (tipo C): son cenizas con altos contenidos en óxido de calcio, entre un 15 y un 30% en peso. Sus componentes principales son SiO_2 , Al_2O_3 y óxido de calcio (CaO). También presenta compuestos minoritarios como óxido de hierro entre otros.

Es importante que para que las cenizas volantes sean idóneas para ser activadas alcalinamente cumplan los siguientes requisitos (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003-b): Contener menos de un 5% de material inquemado, presentar contenidos en Fe_2O_3 inferiores al 10%, poseer bajos contenidos de CaO y sílice reactiva entre 40-50%, tener entre el 80- 90% de las partículas con tamaño de partícula inferior a 45 μm y que el contenido en fase vítrea sea superior al 50%.

3.3.2.2. Activación alcalina de las cenizas volantes: N-A-S-H

Para activar las cenizas volantes se precisan disoluciones fuertemente alcalinas, con concentraciones superiores a 6 M NaOH. Se necesitan temperaturas superiores a 65 °C para su activación.

El principal producto de reacción de la activación de las cenizas volantes es un silicoaluminato alcalino hidratado tridimensional, denominado N-A-S-H. Este silicoaluminato alcalino hidratado amorfo formado puede evolucionar con el tiempo en estructuras de tipo zeolítico (Palomo et al., 2005-a). La principal diferencia entre las zeolitas y N-A-S-H se encuentra en que las zeolitas forman especies totalmente cristalinas y el N-A-S-H es amorfo (Palacios, 2006-a). La Figura 3.31 muestra un esquema de la estructura tridimensional del producto N-A-S-H, en el que los tetraedros de silicio y aluminio están distribuidos aleatoriamente (García-Lodeiro et al., 2015). Este producto constituye el producto mayoritario en la activación alcalina de las cenizas volantes.

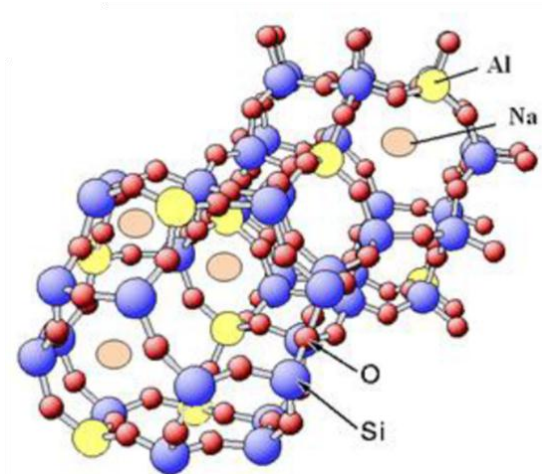


Figura 3.31 Estructura tridimensional de N-A-S-H (García-Lodeiro et al., 2015).

El proceso de activación a temperatura ambiente es cinéticamente muy lento. Sin embargo, temperaturas de curado superiores a 65 °C, durante las primeras 24 horas, permiten que el desarrollo resistente de sus pastas, morteros y hormigones sea adecuado.

El producto varía con el grado de reacción, la temperatura de curado y la presencia de sílice soluble en el activador. La adición de sílice soluble afecta a los intermedios de la reacción, pero no a los productos finales (Criado, 2007).

3.3.2.3. Propiedades de los cementos de cenizas activadas alcalinamente

Las principales propiedades de los cementos de cenizas volantes activadas alcalinamente son: buenas resistencias a compresión y a flexión, resistencia a altas temperaturas y al fuego porque presentan una baja conductividad térmica (Fernández-Jiménez, et al., 2010, Fernández-Jiménez, et al., 2008), resistencia ante ataque químico, baja susceptibilidad a la degradación por reacción álcali-sílice en morteros y hormigones (Fernández-Jiménez, et al., 2006).

a) Buenas resistencias mecánicas

Las pastas, morteros y hormigones de cenizas volantes activados alcalinamente presentan unas buenas resistencias mecánicas, comparables a las resistencias mecánicas obtenidas por los sistemas de OPC (Duxson, et al., 2007). Un hormigón de ceniza activada alcalinamente puede desarrollar resistencias a compresión a un día de 45 MPa (Fernández-Jiménez y Palomo, 2009). La resistencia a la compresión de las probetas de pastas de AAFA activadas con *waterglass* y curadas a 80 °C durante 24 horas pueden llegar incluso a alcanzar 100 MPa (Fan et al., 2018).

En AAFA, las resistencias a compresión y a flexión se ven afectadas por la naturaleza y concentración del activador, el contenido de calcio y las condiciones de curado (temperatura y tiempo) (Zhuang et al., 2016).

Fernández-Jiménez y Palomo (Fernández-Jiménez y Palomo, 2005) emplearon como activadores alcalinos de la ceniza volante: NaOH, *waterglass* y disoluciones de NaOH y Na₂CO₃, y concluyeron que las mejores resistencias mecánicas se obtenían al activar la ceniza volante con la disolución de *waterglass* debido a que la presencia de sílice soluble afecta al desarrollo resistente del material. Asimismo, observaron que las menores resistencias mecánicas se obtuvieron al emplear la disolución de NaOH/ Na₂CO₃.

Las disoluciones alcalinas con altas concentraciones son favorables para obtener unas mejores resistencias a compresión (Vargas et al., 2011). Palomo et al. (Palomo et al. 2004) analizaron las resistencias mecánicas obtenidas por las cenizas volantes activadas con disoluciones de hidróxidos con concentraciones molares de entre 8 y 18 M y con concentraciones de Na₂O de entre el 5 y el 15%, respectivamente, y observaron que a mayor concentración del activador se obtenían mayores resistencias mecánicas en AAFA.

Sin embargo, Görhan y Kürklü observaron que existe un rango óptimo de concentración del activador y de temperatura de activación y de tiempo de curado para obtener unas altas resistencias mecánicas. Estos autores (Görhan y Kürklü, 2014) prepararon morteros de cenizas

activadas alcalinamente con diferentes concentraciones de NaOH (3 M, 6 M y 9 M) junto con disolución de silicato de sodio y los morteros se curaron a dos temperaturas (65 y 85 °C) y a 2, 5 y 25 horas de curado. Con todos los datos obtenidos pudieron determinar que el mortero con ceniza volante activado con la concentración de 6 M y curado a 85 °C durante 24 horas logró las resistencias a compresión más altas.

Recientemente se ha concluido que, morteros de cenizas volantes activados con Na_2SiO_3 y 10 M NaOH curados a una humedad relativa del 70% presentaban un aumento de las resistencias mecánicas (Yousefi Oderj et al., 2017).

b) Resistencias a altas temperaturas

En igualdad de condiciones de ensayo, los cementos de cenizas activadas alcalinamente presentan una elevada resistencia a altas temperaturas si se comparan con las obtenidas en un cemento Portland convencional. En este sentido, Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al. 2008) estudiaron la resistencia a la fractura y las resistencias mecánicas de probetas prismáticas de pasta de ceniza volante activada alcalinamente con una disolución 8 M NaOH a temperaturas comprendidas entre 25 y 600 °C y compararon los resultados con los obtenidos para probetas de OPC. Los resultados mostraron que las pastas de cenizas volantes soportaron significativamente mejor las altas temperaturas que las pastas de cemento Portland. A 400 °C, las pastas de OPC experimentaron una reducción de las resistencias a flexión mientras que las de cenizas volantes aumentaron ligeramente.

c) Elevada resistencia al ataque químico

Los sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente presentan un buen comportamiento frente al ataque químico (Bakharev, 2005-a; Fernández-Jiménez, et al., 2006).

Para sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente, el ataque ácido está asociado con la despolimerización de la estructura de la red de aluminosilicatos y la liberación de $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Zhuang et al., 2016). Diferentes disoluciones alcalinas (NaOH, KOH y Na_2SiO_3) han sido utilizadas por Bakharev (Bakharev, 2005-a) para preparar pastas de AAFA y poder estudiar la resistencia de estas muestras sumergidas en disoluciones de CH_3COOH al 5% y H_2SO_4 durante 5 meses. Las probetas de pastas de AAFA activadas con NaOH mostraron una alta resistencia a ambas disoluciones ácidas, mientras que AAFA activado con KOH revelaron un aumento en el diámetro de poro, lo que determinó una menor resistencia.

El curado a alta temperatura de AAFA es beneficioso para las resistencias al ácido. Nguyen et al. (Nguyen et al., 2013) utilizaron una temperatura de curado de 80 °C durante 10 horas, y a continuación sumergieron las probetas en disoluciones de HCl (1M, 2M y 4M). Estos autores

encontraron que las probetas de AAFA (en estas condiciones) mostraban una resistencia a la compresión de aproximadamente 20 MPa, valor mucho más alto que el que presentaban las probetas de OPC en las mismas condiciones.

Bakharev (Bakharev, 2005b) prepararon pastas de cenizas volantes usando NaOH, KOH o Na_2SiO_3 como activadores alcalinos e investigaron la resistencia al ataque por sulfatos (disolución de MgSO_4 al 5%, disolución de Na_2SO_4 al 5% y una disolución de MgSO_4 al 5% + Na_2SO_4 al 5%). Después de 5 meses de inmersión, las pastas activadas con NaOH presentaban la mejor resistencia a sulfatos debido a que tenían una estructura reticulada muy estable.

d) Baja susceptibilidad a la degradación por reacción álcali-sílice

Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 2007) estudiaron la reacción álcali-sílice en morteros de cenizas volantes activadas con 8M NaOH y *waterglass* ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.16$) de acuerdo a la norma ASTM C1260-94 empleando un árido síliceo no reactivo. Estos autores determinaron que, en el tiempo de ataque, los morteros sufrieron expansión, pero menor que el límite del 0.1% estipulado en la norma a 16 días. A 180 días observaron que ambos morteros de cenizas experimentaban expansión, al igual que los morteros de OPC. Además, determinaron que se había formado una pequeña cantidad de producto de reacción álcali-sílice en los morteros de cenizas volantes, siendo superiores en el mortero de OPC.

García-Lodeiro et al., (García-Lodeiro et al., 2007) ensayaron morteros de cenizas volantes activados alcalinamente con una disolución NaOH 8M para estudiar la reacción álcali-sílice (norma ASTM C1260-94). Para la preparación de los morteros utilizaron 3 áridos: 100% árido síliceo no reactivo, 100% árido ópalo y 90% síliceo+ 10% ópalo. Estos ensayos revelaron que los morteros que contenían un 100% de ópalo exhibían un gran deterioro tras 24 horas de ensayo, mientras que las probetas que contenían árido síliceo no presentaban expansiones durante 90 días. Las probetas con 90% síliceo+ 10% ópalo mostraban una leve expansión.

3.3.3. PRECURSORES ALTERNATIVOS

Como consecuencia de la decreciente producción de escorias de horno alto y de cenizas volantes, y a la gran demanda de hormigón, los investigadores están evaluando la viabilidad de nuevos precursores alternativos para su uso como posibles materiales de construcción.

Las arcillas calcinadas son un claro ejemplo de precursores alternativos. El precursor más conocido es el metacaolín (Granizo et al., 2004; Provis y Bernal y Provis, 2014-b; Avet et al., 2018; Rakhimova y Rakhimov, 2018)), que procede de la calcinación de la arcilla de caolín (Pacheco-Torgal et al, 2015) y genera un material con propiedades puzolánicas. Para obtener unas elevadas propiedades mecánicas y una buena durabilidad, la activación del metacaolín debe hacerse a temperaturas inferiores a 100 °C (Provis y Van Deventer, 2009). El caolín se puede extraer directamente de los depósitos naturales, o se puede obtener como un componente de los desechos de la minería o de la industria papelera (Provis y Van Deventer, 2009). Dependiendo de las diferentes rutas de origen se obtienen las diferencias en el tamaño de partícula, pureza y cristalinidad, propiedades que influyen en la activación alcalina (Granizo et al., 2000).

La utilización de residuos agrícolas como precursores alternativos es un gran avance para que el sector cementero sea sostenible y más respetuoso con el medioambiente. Estos precursores alternativos son cenizas procedentes del proceso de combustión de biomasa de árboles (hojas de bambú y de olivo) y de restos agrícolas como cáscaras de arroz, de trigo y de avellana o de la caña de azúcar (Hesami et al., 2014; Aprianti et al., 2015; Martirena y Monzo Balbuena, 2018; Aprianti, 2017). Estos precursores han confirmado tener unas buenas propiedades puzolánicas. Así mismo, su utilización ayuda a reducir el impacto mediambiental y a minimizar los problemas asociados con la gestión de los desechos.

Jaturapitakkul et al. (Jaturapitakkul et al. 2011) evaluaron las resistencias a compresión de los morteros de cenizas de combustible de aceite de palma (POFA) cuando se reemplazaba el 40% (en peso) de cemento por POFA y observaron que el dato variaba de 4.5 MPa a los 7 días a 22.5 MPa a los 90 días, por lo que la reacción puzolánica de POFA aumentaba con el tiempo.

Los hormigones de ceniza de cáscara de arroz (RHA) han demostrado presentar una alta resistencia mecánicas de hasta 55 MPa y 72 MPa a los 7 y 28 días de curado, respectivamente (Aprianti, 2017). Estas altas resistencias mecánicas se deben a que RHA poseen un 85-90% de sílice amorfa (Zain et al., 2011) y presenta un tamaño de partícula inferior a 10µm, lo que influye en la velocidad de reacción. Asimismo, estos hormigones presentan una gran durabilidad y prevención a la corrosión (Hesami et al., 2014).

3.3.4. ACTIVADOR ALCALINO

Los activadores son un elemento esencial de los cementos activados alcalinamente porque tienen una gran influencia en las futuras propiedades de las pastas, morteros y hormigones que se elaboren. Es muy importante que el activador químico acelere la solubilización del precursor, favorezca la formación de hidratos estables de baja solubilidad y debe contribuir a la formación de una estructura compacta de los hidratos formados.

Existen varias disoluciones alcalinas que son capaces de interaccionar con los precursores para generar estos nuevos materiales cementantes. Estas disoluciones alcalinas (Glukhovsky et al., 1980; Shi et al., 2006) pueden ser:

- Hidróxidos de alcalinos o alcalinotérreos (ROH , $\text{X}(\text{OH})_2$)
- Sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2SO_3 , RF)
- Sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Aluminosilicatos y aluminatos ($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6) \text{SiO}_2$, $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$)
- Silicatos ($\text{R}_2\text{O}(n)\text{SiO}_2$)

donde R es un ion alcalino del tipo Na^+ , K^+ o Li^+ . Generalmente, las escorias vítreas se activan en condiciones de alcalinidad moderada (Fernández-Jiménez, 2000; Shi et al., 2006), mientras que las cenizas volantes precisan de disoluciones mucho más alcalinas, siendo además necesario el empleo de temperaturas de curado superiores a 65°C para favorecer la disolución de las cenizas volantes y ayudar a la formación de productos de reacción estables. Fernández-Jiménez (Fernández-Jiménez, 2000) y Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 2003) advirtieron que la naturaleza del anión en la disolución también desempeña un papel fundamental en la activación, especialmente a edades tempranas.

Con el fin de que se produzca o acelere la disolución de la escoria es necesario que el activador alcalino presente un $\text{pH} < 3$ o $\text{pH} > 11$ (ver Figura 3.32). Además, cuando se utilizan activadores con un $\text{pH} > 11$ se obtienen hidratos estables y con una estructura compacta.

Las principales disoluciones alcalinas que se emplean para la activación de escorias vítreas y cenizas volantes son: NaOH , KOH , Na_2CO_3 o silicatos sódicos hidratados (denominados *waterglass*), siendo el silicato sódico hidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) el activador alcalino que mejores prestaciones mecánicas y durables proporciona en estos cementos eco-eficientes.

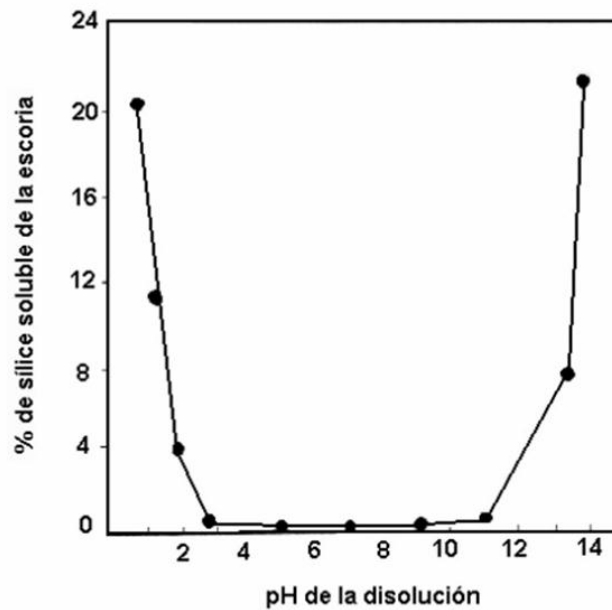


Figura 3.32 Cantidad de sílice soluble de la escoria (en % en peso) en función del pH de la disolución activadora (Puertas, F., 1995).

El empleo de silicatos alcalinos hidratados en los cementos alcalinos generalmente consigue una mejora en las propiedades durables y resistentes respecto a otros activadores. Para el empleo del *waterglass* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) como activador alcalino es importante tener en cuenta dos parámetros: la concentración de sílice y la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Shi et al. 2006). En función de dichos parámetros las especies se hallarán en forma de monómeros (SiO_4^{4-}), dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) o cadenas poliméricas mayores. Así pues, cuanto mayor es la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, mayor es la longitud de los polímeros en la disolución. Las disoluciones comerciales de *waterglass* presentan valores de relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ comprendidos entre 1.60 y 3.85. Para la fabricación del *waterglass* se necesita temperaturas superiores a 1300 °C y su producción emite grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera, por lo que es un proceso industrial altamente contaminante.

Nuevas líneas de investigación se están centrando en estudiar activadores alcalinos alternativos para lograr un menor impacto medioambiental reutilizando residuos o desechos. La utilización de un activador alcalino basado en residuos de vidrio urbanos disueltos en una disolución de $\text{NaOH} / \text{Na}_2\text{CO}_3$ ha supuesto una clara alternativa al uso de silicato sódico hidratado comercial (*waterglass*) en la activación de AAS, ya que la reología, las resistencias mecánicas y las microestructuras desarrolladas en las pastas de AAS con el activador alternativo de vidrio son similares y comparables a las obtenidas en las pastas de AAS preparadas con una disolución de *waterglass* (Puertas y Torres-Carrasco, 2014-a; Torres-Carrasco y Puertas, 2015-c; Torres-Carrasco et al., 2015-b; Torres-Carrasco, 2015-a). Desechos de limpieza de moldes de la

industria del aluminio han sido utilizados como disoluciones activadoras de cenizas volantes tipo F y polvo de vidrio procedente de la producción de lentes ópticas, permitiendo reciclar este peligroso residuo (Fernández –Jiménez et al., 2017). Recientes investigaciones (Kamseu et al., 2017; Passuello et al., 2017) han utilizado disoluciones de hidróxido de sodio y ceniza de cascarilla de arroz para activar metacaolín. Sin embargo, Huseien et al., (Huseien et al., 2016-a) demostraron que el uso de leche de coco no es una opción viable como disolución activadora alternativa para la activación de AACs, ya que los morteros preparados con leche de coco mostraron una baja resistencia a compresión en comparación con las muestras control.

3.3.5. FACTORES QUE AFECTAN LA REOLOGÍA DE LOS SISTEMAS DE AACs

Como se comprobó en el apartado 3.2.1, el conocimiento de los factores que afectan a la reología de los sistemas de cemento Portland ha sido ampliamente estudiado. Sin embargo, hasta la fecha, hay pocos estudios sobre el comportamiento reológico de pastas, morteros y hormigones de AACs, siendo muy importante su estudio para predecir y controlar el efecto de los cambios en el diseño de la mezcla sobre su trabajabilidad, reología y microestructura, la cual afecta al comportamiento mecánico y durable del material estudiado.

Por tanto, es imprescindible el conocimiento y control de la reología de los sistemas de AACs para poder implantar estos materiales eco-eficientes en el mercado y que su utilización compita eficazmente con los sistemas OPC para poder contribuir con una economía circular y un desarrollo sostenible.

Mediante una exhaustiva revisión bibliográfica se ha observado que los parámetros reológicos (esfuerzo umbral de cizalla y viscosidad plásticas) de AACs son muy sensibles a los cambios químicos y físicos. A continuación, se presenta el actual estado del conocimiento sobre cómo los precursores, los activadores y los áridos afectan la reología de los sistemas AACs.

En general, las pastas, morteros y hormigones de escoria activada alcalinamente (AAS) presentan una fluidez inicial más alta que los sistemas análogos de ceniza volante activada alcalinamente (AAFA) y OPC (Palacios, 2006-a; Puertas et al., 2014-b).

Palacios (Palacios, 2006-a; Palacios et al., 2008) realizaron un estudio del comportamiento reológico de pastas y morteros de AAS activadas con *waterglass* y NaOH (al 4% Na₂O en peso) y observaron que las pastas y morteros activados con NaOH presentaban un comportamiento reológico tipo Bingham, mientras que las pastas y morteros de escorias activadas con *waterglass* se ajustaban al modelo reológico de Herschel-Bulkley. Por tanto, los resultados demostraron que la naturaleza del activador alcalino influía en la reología de los sistemas de AAS. Además, concluyeron que los tiempos de fraguado son diferentes en función del tipo de activador utilizado en los sistemas de AAS. Las escorias activadas con *waterglass* (AAS-WG) a pesar de presentar las mejores prestaciones mecánicas, presentan fraguados rápidos, suponiendo un gran problema para su puesta en obra (Wang y Scrivener, 1995). En pastas y morteros de AAS-WG, se estaba interpretando que estos tiempos cortos de fraguado podían ser debidos a que las partículas de escoria rápidamente quedan rodeadas por una fina capa de producto C–S–H primario procedente de la interacción de los cationes Ca²⁺ de la escoria con los iones silicato del *waterglass* (Huanhai et al., 1993). Sin embargo, hasta la fecha, esto no ha sido demostrado científicamente. Un aumento de la concentración de Na₂O incrementa el pH de la disolución activadora, y acorta el tiempo de fraguado (Chang, 2003). Una interpretación no confirmada dice que durante los primeros momentos del ensayo reológico estos flóculos están parcialmente separados, pero continua la precipitación de C–S–H primario y se forman flóculos más grandes. Palacios et al. (Palacios et al., 2008) demostraron que si se aumenta el tiempo de amasado se consigue obtener una trabajabilidad optima de dichos cementos, ya que se consigue romper el producto C–S–H primario (Palacios y Puertas, 2011; Puertas et al., 2011; Puertas et al., 2014-b). Además, mayores tiempos de amasado no modificaban la composición química ni mineralógica de los productos de reacción (Palacios y Puertas, 2011).

Puertas et al., (Puertas et al., 2014-b) tuvieron como objetivo determinar el efecto de la naturaleza y la concentración del activador alcalino en el comportamiento reológico de pastas de escoria activada alcalinamente (AAS) y compararon los resultados con los obtenidos en pastas de cemento Portland. Los resultados manifestaron que la naturaleza del activador afecta a la reología de las pastas de AAS (ver Figura 3.33) cuando la concentración del activador es constante (4% de Na₂O por masa de escoria): las pastas de escoria activadas con NaOH (AAS-N-4) y con NaOH/Na₂CO₃ (AAS-NC-4) mostraron una ruptura inicial de los flóculos seguida de un esfuerzo de cizalla prácticamente constante hasta el final del ensayo (al igual que las pastas de OPC), por el contrario, la pasta de escoria activadas con *waterglass* con SiO₂/Na₂O de 1.2 (AAS-Wg 1.2-4) presentaba un aumento del esfuerzo de cizalla alrededor de los 6 minutos de ensayo, con el máximo de la señal en torno a 9 minutos y dicha señal terminaba alrededor de los 15 minutos. Estos autores determinaron que la señal podría ser indicativa de la

formación y posterior destrucción de un producto C–S–H primario y que el mantenimiento de la velocidad de cizalla conllevaba a la ruptura de ese producto primario. Asimismo, en esta misma investigación concluyeron que, independientemente de la disolución activadora utilizada, un aumento de la concentración del activador disminuía la fluidez de las pastas de AAS como consecuencia de un incremento de los valores de esfuerzo de cizalla (ver Figura 3.34), y para las pastas AAS-Wg (ver Figura 3.35) ese incremento era mayor cuanto mayor era el módulo de silicatos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Además, observaron que el comportamiento reológico en las pastas de escorias activadas con NaOH (Palacios y Puertas, 2004) o NaOH/ Na_2CO_3 era similar al observado en las pastas de cemento Portland, y se ajustan al modelo reológico de Bingham. Por el contrario, las pastas de AAS activadas con *waterglass* se ajustan al modelo Herschel-Bulkley (Puertas et al., 2014-b; Palacios et al., 2008; Romagnoli, 2012) y los valores del esfuerzo de umbral de cizalla y la viscosidad plástica depende de la concentración de Na_2O como de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.

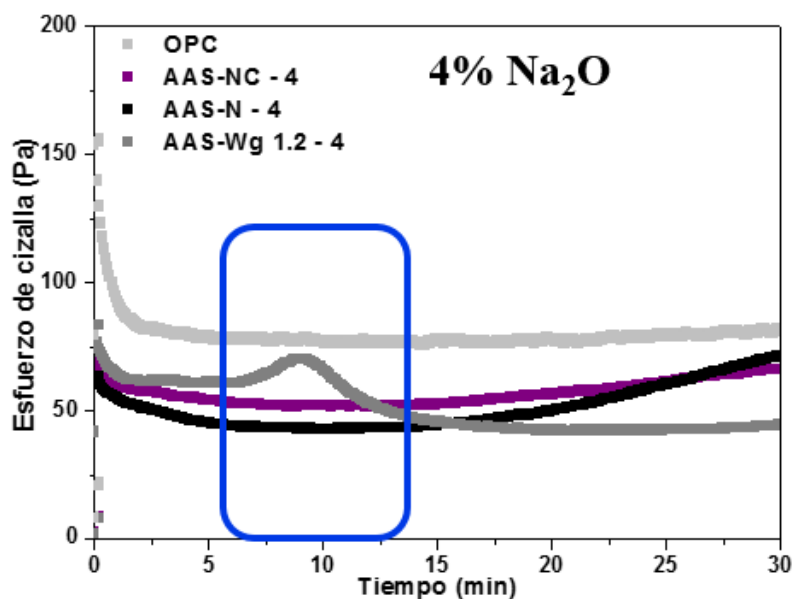


Figura 3.33 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores cuando la concentración del activador es 4% de Na_2O por masa de escoria: NaOH (AAS-N-4), NaOH/ Na_2CO_3 (AAS-NC-4) y *waterglass* con $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.2 (AAS-Wg 1.2-4) (Puertas et al., 2014-b).

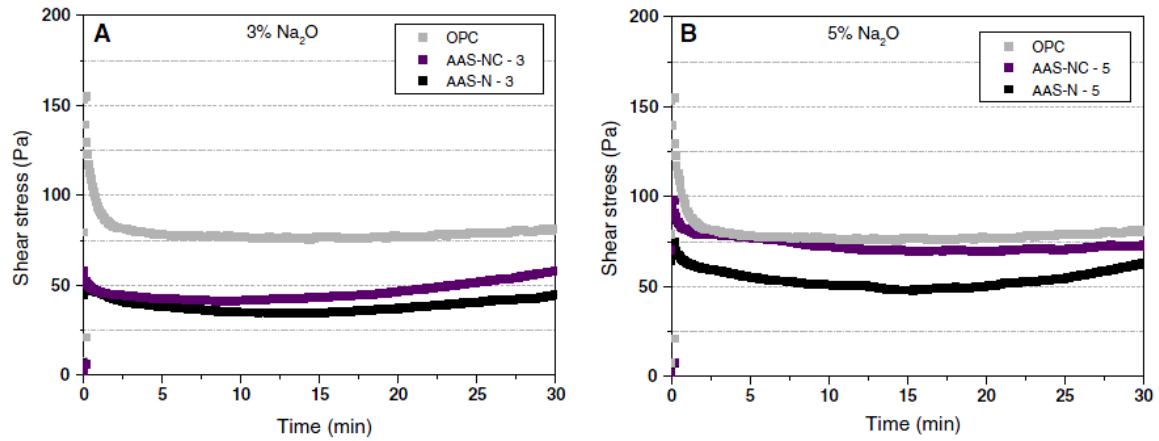


Figura 3.34 Esfuerzo de cizalla de las pastas de cemento (OPC) y de las pastas de escoria activada alcalinamente NaOH (AAS-N) y NaOH/Na₂CO₃ (AAS-NC) con diferente concentración del activador: (A) 3% Na₂O; (B) 5% Na₂O (Puertas et al., 2014-b).

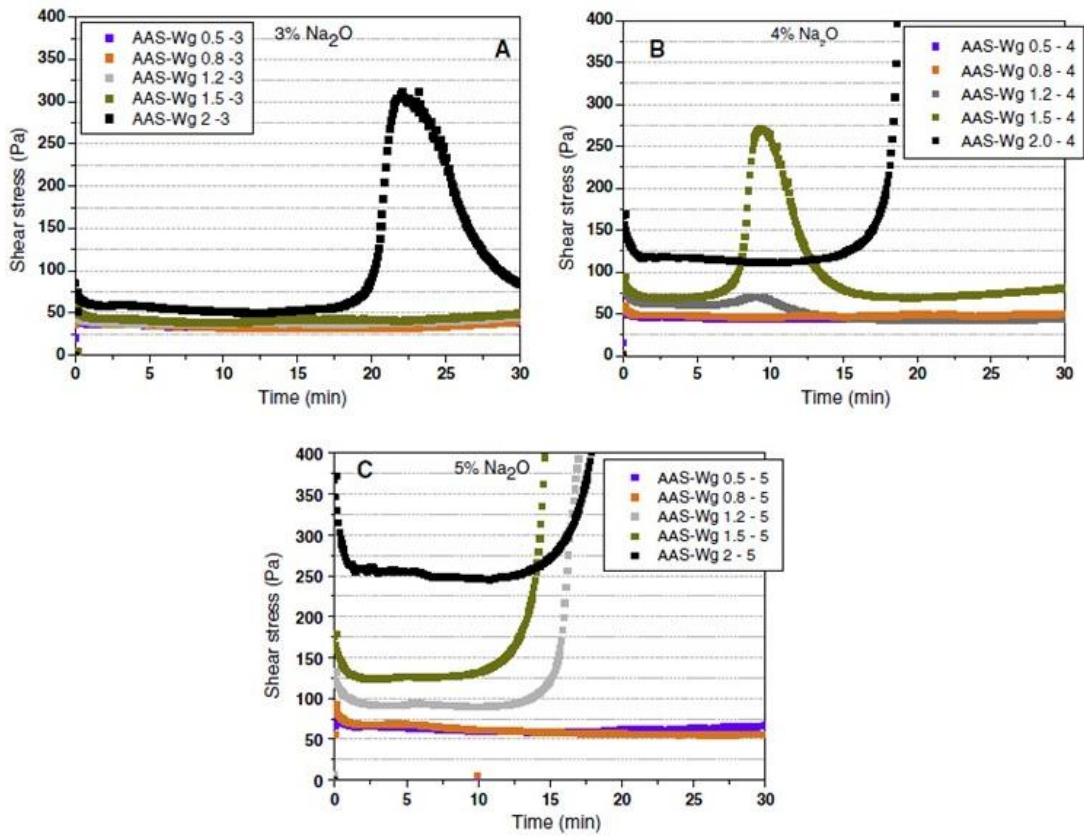


Figura 3.35 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con *waterglass* (AAS-Wg) con diferente módulo SiO₂/Na₂O y diferente concentración del activador: (A) 3% Na₂O por masa de escoria; (B) 4% Na₂O por masa de escoria; (C) 5% Na₂O por masa de escoria (Puertas et al., 2014-b).

Tanto Kashani et al. (Kashani et al., 2014) y Puertas et al. (Puertas et al., 2014-b) encontraron que el esfuerzo umbral de cizalla era más bajo en la pasta AAS activada con *waterglass* que en las pastas activadas con hidróxido sódico y que las correspondientes pastas de OPC, debido a que la adsorción de iones de silicato (procedentes del *waterglass*) sobre las partículas tenía un efecto fluidificante. Kashani et al. (Kashani et al., 2014) observaron que en los primeros 20 minutos de ensayo el esfuerzo de cizalla era inferior para las pastas de AAS activadas con *waterglass* que el obtenido por las pastas de AAS activadas con hidróxido alcalino. Estos resultados son contradictorios con los obtenidos por otros autores (Puertas et al., 2014-b; Varga, 2015) debido al diferente ensayo realizado, a las condiciones de preparación y amasado previo de la pasta y a la variación de los productos utilizados.

Rodríguez-Puertas (Rodríguez-Puertas, 2014; Torres-Carrasco et al., 2015-b) observó que el efecto de un activador alternativo realizado con residuos vítreos sobre el comportamiento reológico de las pastas de AAS y compararon los resultados obtenidos de fluidez y los valores de los parámetros reológicos con los obtenidos por cementos CEM I y CEM III/B. También estudiaron el efecto del reemplazamiento del 10% de escoria por residuo de vidrio (AAS N / C-vidrio + 10%). Los resultados reológicos obtenidos mostraron que las pastas de AAS activadas con una disolución de *waterglass* comercial y con una disolución de NaOH/Na₂CO₃ con el residuo vítreo presentaron un comportamiento muy similar, ajustándose al modelo Herschel-Bulkley, mientras que las pastas de cemento se ajustaban al modelo reológico de Bingham. Además, observaron un incremento del esfuerzo de cizalla seguido de una disminución del mismo en las pastas escoria activadas alcalinamente con *waterglass* comercial y con residuos de vidrio (ver Figura 3.36), así como en las escorias con reemplazamiento de escoria por residuo de vidrio. Esta señal la asociaron a la posible formación de un C–S–H primario (ver Figura 3.36) y determinaron que el incremento de esta señal en las muestras de AAS activadas con residuos vítreos aparecía a tiempos más largos que cuando se utiliza *waterglass* comercial (ver Figura 3.36). Asimismo, mediante los ensayos realizados percibieron que la sustitución de la escoria por residuo de vidrio no era efectiva debido a la falta de homogeneidad de la pasta.

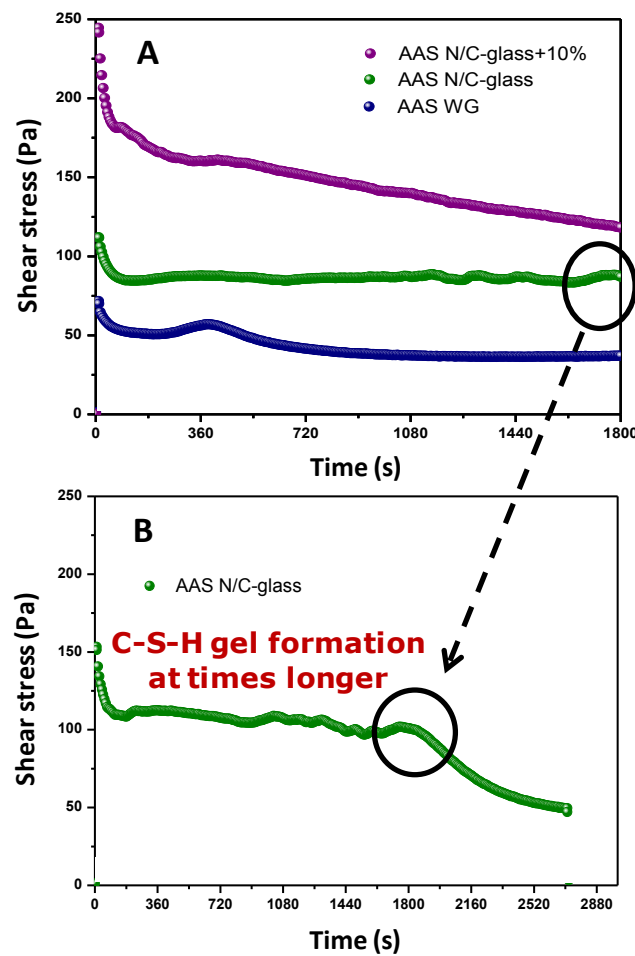


Figura 3.36 Esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activada alcalinamente con diferentes activadores: A) AAS WG comercial, AAS N / C-glass y AAS N/C-glass + 10%; B) AAS N/C-glass (Rodríguez-Puertas, 2014; Torres-Carrasco et al., 2015-b).

En un estudio reciente (Mehdizadeh y Najafi Kani, 2018), los autores analizaron el comportamiento reológico de una pasta de escoria de fósforo (AAPS) activada con silicato de sodio y NaOH. Mehdizadeh y Kani observaron que dicha pasta se ajustaba al modelo reológico de Herschel-Bulkley y su viscosidad aparente disminuía al aumentar la velocidad de cizalla. Además, el valor del esfuerzo de cizalla de la pasta AAPS era menor que el obtenido por la pasta de OPC. Al mismo tiempo, revelaron que la composición química del activador afectaba a las propiedades reológicas y la fluidez de la pasta AAPS: los valores de esfuerzo umbral de cizalla de la pasta AAPS aumentaron al aumentar de la relación de sílice y la concentración del activador, debido a la formación más temprana del producto.

Puertas et al. (Puertas et al., 2018) hicieron un estudio comparativo del comportamiento reológico de hormigones de escoria activada alcalinamente (con NaOH (AAS-N) y *waterglass* (AAS-WG)) y hormigones de OPC, y evaluaron el efecto del tiempo de mezclado en las propiedades frescas y endurecidas. Comprobaron que la naturaleza del activador alcalino es un parámetro muy importante en la reología del hormigón AAS. Además, determinaron que los hormigones de OPC y de AAS se ajustaban al modelo reológico de Bingham independientemente del activador utilizado. En los hormigones de OPC y AAS-N, tiempos de mezclado más prolongados tuvieron un efecto adverso sobre el esfuerzo umbral de cizalla (dinámico y estático), pero al mismo tiempo mejoraron ligeramente el rendimiento del hormigón endurecido. En el hormigón AAS-WG, tiempos de mezclado más largos favorecieron las propiedades mecánicas y el comportamiento reológico de dichos hormigones, ya que permanecieron fluidos durante períodos más prolongados. Estos resultados demostraron que para la preparación de hormigón AAS-WG se recomienda un tiempo de mezcla más prolongado.

El estudio del comportamiento reológico de los sistemas de cenizas activadas alcalinamente (AAFA) es también escaso. Palomo et al. (Palomo et al., 2005-b) demostraron que el comportamiento reológico de las pastas de AAFA se ajusta a un modelo de Bingham independientemente de la concentración de la disolución activadora (6 M NaOH y 8 M NaOH) y observaron que un aumento de la temperatura incrementaba la viscosidad de las pastas siguiendo la ecuación de Arrhenius. Además, determinaron que el contenido de Fe_2O_3 de la ceniza volante es un parámetro importante para determinar la velocidad de reacción de las cenizas volantes con el activador alcalino.

Criado et al. (Criado et al., 2009) investigaron el comportamiento reológico de la pasta de cenizas volantes con NaOH como activador y observaron que dichas pastas se ajustaban al modelo de Bingham.

El comportamiento reológico de hormigones de cenizas volantes activados con una mezcla de hidróxido de sodio y disolución de silicato de sodio y realizados con áridos finos y gruesos fue estudiado por Bhattacharjee y Laskar (Bhattacharjee y Laskar, 2010). Estos autores concluyeron que dichos hormigones se ajustaban igualmente al modelo reológico de Bingham.

Sin embargo, Romagnoli et al. (Romagnoli et al., 2014) observaron que las pastas de ceniza activadas con *waterglass* podían describirse mediante el modelo de Herschel-Bulkley. Además, estudiaron la influencia de la temperatura y el sólido en el comportamiento reológico de dichas pastas y concluyeron que el contenido de sólido era el parámetro más influyente en la viscosidad aparente, un aumento del contenido de sólidos aumentaba la viscosidad aparente de la pasta, debido a la mayor interacción de las partículas. También, determinaron que la viscosidad aparente disminuye con la temperatura, siguiendo una relación de tipo Arrhenius y que el esfuerzo umbral de cizalla aumentaba al aumentar debido a la aceleración de la cinética de reacción.

El efecto de factores como la naturaleza y la concentración del activador alcalino y la temperatura (rango de 25 a 85 °C) en el comportamiento reológico de las pastas de AAFA fue estudiado por Palacios et al., (Palacios et al., 2019). Las cenizas volantes fueron activadas con disoluciones de NaOH 8M (AAFAN8) y 10M (AAFAN10), sin y con reemplazamiento de *waterglass* en un 15% (AAFAN8WG15, AAFAN10WG15) y 25% (AAFAN8WG25, AAFAN10WG25) en peso. Conjuntamente, estudiaron el proceso de la reacción de las cenizas volantes mediante la evaluación de la energía de activación a partir de medidas reológicas. Estos autores determinaron que las energías de activación eran muy similares para todas las pastas de AAFA estudiadas (Tabla 3.4), por lo que el mecanismo de reacción era el mismo para todas las pastas, independientemente de la concentración, la naturaleza y el módulo de silicatos de la disolución activadora. Asimismo concluyeron que, la temperatura de curado es un factor determinante en la reología de las pastas de AAFA, ya que al aumentar la temperatura aumentaba el esfuerzo de cizalla y la viscosidad aparente, observándose este efecto más marcado a temperaturas superiores a 60 °C, cuando se potencia la disolución de las cenizas volantes y la precipitación de los productos de hidratación (ver Figura 3.37). También observaron que, el esfuerzo de cizalla aumentaba con el aumento de la concentración de la disolución, ya que se acelera la reacción de las cenizas volantes y, por tanto, aumentan la cantidad de productos de hidratación tempranos a temperaturas superiores a 60 °C. Las pastas de AAFA que contenían *waterglass* (AAFAWg) mostraban valores de esfuerzo de cizalla más bajos que los que se obtenían en las pastas activadas con NaOH (AAFAN) (ver Figura 3.37). La mayor fluidez de las pastas de AAFAWg es consecuencia de que la adsorción de los silicatos del *waterglass* provocan un aumento de la carga superficial negativa en las cenizas volantes, aumentando las fuerzas repulsivas entre partículas, lo que lleva a la defloculación de las partículas. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Vance et al. (Vance et al., 2014), lo cuales además señalaron que las pastas AAFA activadas con NaOH y KOH cuando se agregó *waterglass* a la disolución presentaban un comportamiento pseudo-newtoniano.

Tabla 3.4 Energía de activación de las reacciones de activación de las cenizas volantes
(Palacios et al., 2019).

Mix	AAFAN8	AAFAN8WG15	AAFAN8WG25	AAFAN10	AAFAN10WG15	AAFAN10WG25
Activation energy (KJ/mol)	63.6	78.7	78.2	64.4	75.6	59.6

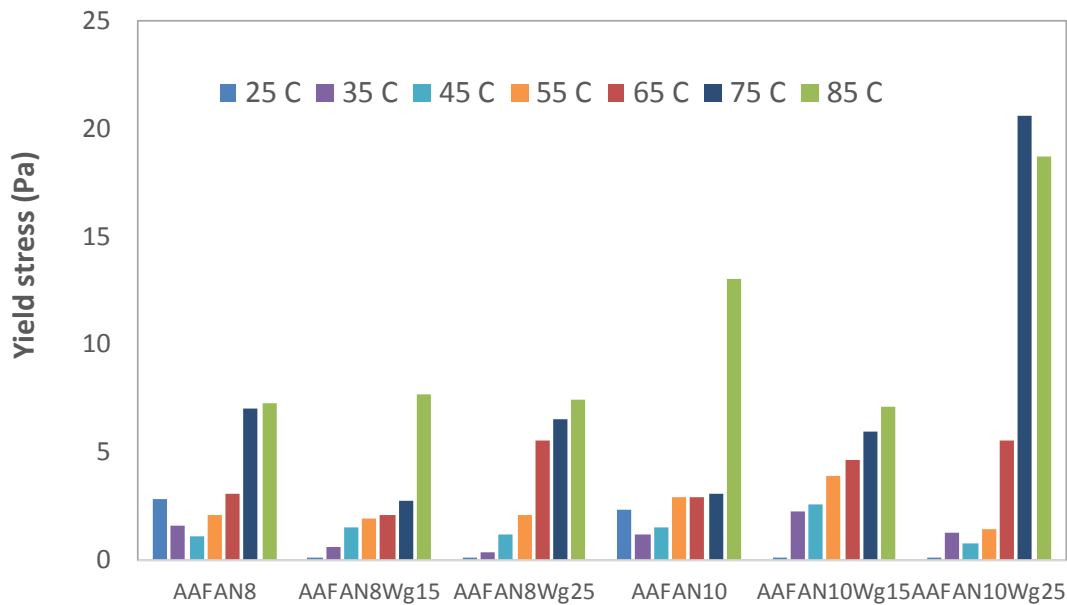


Figura 3.37 Esfuerzo de cizalla para las pastas de ceniza activada alcalinamente a diferente temperatura (Palacios et al., 2019).

En un estudio reciente (Yang et al., 2018), los autores estudiaron el efecto de la adición de microesferas de ceniza volante (FAM) sobre la reología de las pastas de escorias/cenizas volantes activadas alcalinamente (AAC) con una disolución de hidróxido sódico y *waterglass*. Las interpretaciones basadas en el modelo de Bingham muestran cómo la viscosidad plástica disminuye bruscamente a medida que aumenta el contenido de FAM. Asimismo, concluyeron que las partículas FAM con tamaño de partículas pequeñas y alta esfericidad funcionan como "rodamientos" en la pasta para superar la fricción interna entre las cenizas volantes y los granos de escoria y, además, mitigaban la aglomeración de flóculos. La adición de FAM también retrasó los tiempos de fraguado de las pastas AAC y mejoró la trabajabilidad de la mezcla.

Al igual que ocurría en los sistemas de OPC, el comportamiento reológico puede verse influido por la adición de aditivos. A partir de ensayos de fluidez, mediante la prueba de *minislump* en pastas, Puertas et al. (Puertas et al., 2003) concluyeron que la adición de aditivos basados en copolímeros de vinilo y poliacrilatos no tuvo ningún efecto sobre la fluidez de las pastas de escoria activada con *waterglass*. Sin embargo, la adición del aditivo basado en poliacrilato sí mejoraba la fluidez de las pastas de cenizas activadas alcalinamente.

Nematollahi et al. (Nematollahi et al., 2014-a) establece que los aditivos superplastificantes no están diseñados para trabajar en cementos activados alcalinamente debido a las condiciones extremadamente alcalinas y la posterior degradación del superplastificante. Douglas y Brandstetr (Douglas y Brandstetr, 1990) también informaron que ni los superplastificantes basados en lignosulfato ni en naftaleno fueron efectivos en pasta de escorias activadas con silicato alcalino. Wang et al. (Wang et al., 1994) también observaron que las mezclas a base de lignosulfonato reducían la resistencia a la compresión, pero no mejoraban la trabajabilidad.

Sin embargo, los aditivos de naftaleno (Hardjito et al., 2005; Puertas et al., 2005; Palacios et al., 2008; Palacios y Puertas, 2005; Palacios et al., 2009) y los de policarboxilatos modificados (Nematollahi y Sanjayan, 2014-b; Memon et al., 2012) han mostrado un rendimiento prometedor en algunos estudios que involucran AACs.

Palacios y Puertas (Palacios y Puertas, 2005) concluyeron que los aditivos basados en naftaleno mejoraban la trabajabilidad y alargaban los tiempos de inicio y fin de fraguado de las pastas y morteros de AAS activadas con NaOH comparado con las mismas pastas sin este aditivo.

En otro trabajo, Palacios et al. (Palacios et al., 2008) observaron que ninguno de los aditivos superplastificantes utilizados influyó considerablemente en el comportamiento reológico de las pastas de AAS activadas con *waterglass*, mientras que el superplastificante basado en naftaleno redujo significativamente en un 80% el valor del esfuerzo de cizalla de las pastas de escoria activadas con NaOH comparado con las mismas pastas sin aditivo.

Palacios et al. (Palacios et al., 2009) realizaron un estudio de cómo afectaban tres aditivos superplastificantes (de diferente naturaleza) en los parámetros reológicos de las pastas de escorias activadas alcalinamente con disoluciones de NaOH de pH=11.7 (0.005 M) y pH=13.6 (2.57 M) y concluyeron que el efecto de la incorporación de los aditivos en estas pastas dependía del tipo y dosificación de los aditivos, así como del pH de la disolución activadora. El superplastificante basado en naftaleno fue el único aditivo que redujo el valor del esfuerzo de cizalla en las pastas de AAS activadas con la disolución de NaOH 2.57 M de pH=13.6. Esto fue debido a la gran estabilidad química del aditivo en una disolución alcalina tan alta. Sin embargo, las pastas de AAS activadas con una disolución de NaOH de pH=11.7 (0.005 M) veían reducido su esfuerzo de cizalla con una pequeña dosificación de cualquier aditivo utilizado (aditivos basados en melanina, en naftaleno y un copolímero vinílico).

Simultáneamente, Criado et al. (Criado et al., 2009) evaluaron el efecto de la utilización de superplastificantes basados en lignosulfonatos, melanina y policarboxilatos sobre la reología de la pasta de las cenizas volantes activadas alcalinamente. Estos autores concluyeron que cuando la disolución activadora era NaOH 12.5 M (85%) + *waterglass* (15%) con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3.3 los superplastificantes más eficientes era los basados en policarboxilatos (con una dosis de 0.8%).

Bakharev et al. (Bakharev et al., 2000) observaron que los aditivos basados en lignosulfonato aumentaban la trabajabilidad de los hormigones de escorias activados con NaOH y *waterglass* mientras retrasaban el fraguado y el desarrollo de la resistencia mecánica. En el mismo estudio, la adición de un superplastificante a base de naftaleno a hormigones de escorias activados con *waterglass* o con NaOH/ Na_2CO_3 produjo una mayor trabajabilidad en los primeros, pero fue seguido por un fraguado rápido.

Huseien et al., (Huseien et al., 2016-b) observaron que la trabajabilidad en los morteros AAS mejoraba cuando se reemplazaba hasta un 20% de la escoria por ceniza volante, debido a la forma esférica de las partículas de ceniza volante. Deb et al., (Deb et al., 2014) confirmaron que la trabajabilidad de un hormigón de AAFA disminuía a medida que aumentaba la cantidad de escoria, como resultado de la morfología angular de la escoria y del hecho de que se activa más rápidamente la escoria que la ceniza volante.

Sin embargo, todavía hay muchas incógnitas por resolver respecto al comportamiento reológico de los sistemas de cementos activados alcalinamente. Como hemos podido comprobar, hasta el momento son escasas las investigaciones que abordan cómo influyen los factores (naturaleza del precursor, naturaleza y concentración del activador alcalino, contenido de árido, granulometría y naturaleza del árido) en la reología de los morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars- AACMs*), por lo que es fundamental profundizar en el estudio de las propiedades reológicas y mecánica de AACMs. La correlación de los valores de los parámetros reológicos y de las resistencias mecánicas con la densidad de empaquetamiento de AACMs sería beneficioso para la comprensión y futura implantación de estos morteros ecoeficientes en el sector de la construcción, siendo esta investigación novedosa. Asimismo, es importante profundizar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en el comportamiento reológico de las pastas de escoria activada con *waterglass* e identificar y caracterizar la nano y microestructura de los posibles productos de reacción formados a tiempos muy cortos. Para ello, un aspecto importante es utilizar un protocolo de parada de los procesos reactivos adecuado, que garantice la conservación de la microestructura, sin alterarla o modificarla.

3.4. BIBLIOGRAFÍA



- Acerol Mittal, 2010. Informe del año 2009.
- Adjoudj, M.H., Ezziane, K., Kadri, E.H., Ngo, T.T. and Kaci, A., 2014. Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 70, 15, 549-559.
- Ahari, R.S., Erdem, T.K. and Ramyar, K., 2015. Thixotropy and structural breakdown properties of self-consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*. 59, 26-37.
- Alonso M.M., Palacios M., Puertas F., De la Torre A.G. and Aranda M.A.G., 2007. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Materiales de Construcción*. 57, 286, 65-81.
- Alonso, M.M., 2011-a. Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efecto de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos. PhD Tesis, UAM, Spain.
- Alonso, M.M., Vazquez, T., Palacios, M. and Puertas, F., 2011-b. Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement. *Proceedings of the 13th ICCI International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain*, 382, Abstract Book.
- Alonso, M.M., Palacios, M. and Puertas, F., 2013. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and Concrete Composites*. 35, 151-162
- Alonso, M.M. and Puertas, F., 2015. Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C_3A , effect of sulfate. *Construction and Building Materials*. 78, 324–332.
- Aprianti, E.S., Shafigh, P., Bahri, S. and Farahani, J.N., 2015. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*. 74, 176–187.
- Aprianti, E.S., 2017. A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production e a review part II. *Journal of Cleaner Production*. 142, 4178-4194.
- Asghari, A.A., Ley Hernandez, A.M., Feys, D. and De Schutter, G., 2016. Which parameters, other than the water content, influence the robustness of cement paste with SCC consistency? *Construction and building materials*. 124, 95–103.

- ASTM C618-08a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International.
- Avet, F., Li, X. and Scrivener, K., 2018. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. *Cement and concrete research*. 106, 40-48.

B

- Bager, D. H., Mette, R. and Rune, M. J., 2004. Rheology of self-compacting mortars - Influence of particle grading. *Nordic Concrete Research*. 26.
- Bakharev, T., 2005-a. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*. 35, 658–670.
- Bakharev, T., 2005-b. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*. 35, 1233 – 1246.
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G. and Cheng, Y.B., 2000. Effect of admixtures on properties of alkaliactivated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 30, 1367–1374.
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G. and Cheng, Y.B., 2002. Sulfate attack on alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 32, 211 – 216.
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G. and Cheng, Y.B., 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*. 33, 1607-1611.
- Ballekere Kumarappa, D. and Peethamparan, S., 2017. Quantification of drying shrinkage in alkali activated slag mortars and validating the efficiency of various shrinkage mitigation methods. Conference: Transportation Research Board 96th Annual Meeting. At: TRB 96th Annual Meeting Compendium of Papers.
- Banfill, P.F.G., 1991. Rheology of Fresh Cement and Concrete. Spon. 1-217.
- Banfill, P.F.G., 1994. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Construction and building materials*. 8, 43–50.
- Banfill, P.F.G., 2003. The rheology of fresh cement and concrete. A review. Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, 50-62
- Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, K., 1989. An introduction to rheology. Elsevier Science Publishing Company INC., New York.
- Bascarevic, Z., 2015. The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.

- Bauchkar, S.D. and Chore, H.S., 2017. Experimental studies on rheological properties of smart dynamic concrete. *Advances in Concrete Construction*. 5, 183-199.
- Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F. and Lothenbach, B., 2011-a. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research*. 41, 301–310.
- Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F., 2011-b. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag – Part I. Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*. 41, 955–963.
- Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F., 2012. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag – Part II. Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research*. 42, 74–83.
- Bentz, D.P., Ferraris, C.F., Galler, M.A., Hansen, A.S. and Guynn, J.M., 2012. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*. 42, 404-409.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Mejía de Gutiérrez, R. and Rose, V., 2011. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*. 33, 46–54.
- Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Mejía de Gutiérrez, R. and Provis, J.L., 2012. Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*. 1, 138–151.
- Bernal, S.A. and Provis, J.L., 2014-a. Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives. *Journal of the American Ceramic Society*. 97, 997–1008.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Fernández-Jiménez, A., Krivenko, P.V., Kavalerova, E., Palacios, M. and Shi, C., 2014-b. Binder Chemistry-High-Calcium Alkali-Activated Materials. Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds). *Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM. Springer.
- Beycioğlu, A. and Aruntaş, H.Y., 2014. Workability and mechanical properties of self-compacting concretes containing LLFA, GBFS and MC. *Construction and Building Materials*. 73, 626-635.
- Bhattacharjee, R. and Laskar, A.I., 2010. Rheological behavior of fly ash-based geopolymer concrete. In: 35th Conference on our world in concrete & structures. CIPremier
- Burgos-Montes, O., Palacios, M., Rivilla, P. and Puertas, F., 2012. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*. 31, 300-309.

- Burgos-Montes, O., Alonso, M.M. and Puertas, F., 2013. Viscosity and water demand of limestone- and fly ash-blended cement pastes in the presence of superplasticisers. *Construction and Building Materials*. 48, 417-423.

C

- Calcina Flores, Y., Chagas Cordeiro, G., Dias Toledo, R. and Marcelo Tavaresa, F.L., 2017. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. *Construction and Building Materials*. 146, 524-530.
- Celik, T. and Marar, K., 1996. Effects of crushed stone dust on some properties of concrete. *Cement and concrete research*. 26, 1121–1130.
- Cepuritis, R., Jacobsen, S., Smeplass, S., Mørtzell, E., Wigum, B.J. and Ng, S., 2017. Influence of crushed aggregate fines with micro-proportioned particle size distributions on rheology of cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 80, 64-79.
- Chang, J. J., 2003. A Study on the Setting Characteristics of Sodium Silicate-Activated Slag Pastes. *Cement and Concrete Research*. 33, 1005-1011.
- Chen, J.J. and Kwan, A.K.H., 2012. Superfine cement for improving packing density, rheology and strength of cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 34, 1-10.
- Chen, J.J., Ng, P.L., Li, L.G. and Kwan, A.K.H., 2018. Use of superfine zeolite in conjunction with silica fume — Effects on rheology and strength of cementitious paste. *Powder Technology*. 328, 75-83.
- Cheng, T.W. and Chiu, J.P., 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals engineering*. 16, 205–210.
- Chi, M., 2012. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Construction and Building Materials*. 35, 240-245.
- Clarke, B., 1967. Rheology of coarse settling suspensions. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*. 45, 251-6.
- Collepardi, M., 1971. The rheological behaviour of cement pastes. *Il Cemento*. 68, 99-106.
- Collins, F., and Sanjayan, J.G., 1999. Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder. *Cement and Concrete Research*. 29, 459–62.
- Corinaldesi, V. and Moriconi, G., 2009. Behaviour of cementitious mortars containing different kinds of recycled aggregate. *Construction and Building Materials*. 23, 289-294.

- Cortes, D.D., Kim, H.K., Palomino, A.M. and Santamarina, J.C., 2008. Rheological and mechanical properties of mortars prepared with natural and manufactured sands Cement and Concrete Research. 38, 1142-114.
- Criado, M., 2007. Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N–A–S–H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na₂SO₄. PhD Tesis, Madrid, Spain.

D

- Davidovits J., 2011. Geopolymer Chemistry and Applications. 3rd edn, Saint-Quentin: Institut Geopolymere.
- de Vargas, A.S., Dal Molin, D.C.C., Vilela, A.C.F., da Silva, F.J., Pavã, B. and Veit, H., 2011. The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. Cement and Concrete Composites. 33, 653-660.
- Deb, P.S., Nath, P. and Sarker, P.K., 2014. The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. Materials & Design. 62, 32–39.
- Dils, J., Boel, V., De Schutter, G., 2013. Influence of cement type and mixing pressure on air content, rheology and mechanical properties of UHPC. Construction and Building Materials. 41, 455-463.
- Douglas, E. and Brandstetr, J., 1990. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. Cement and Concrete Research. 20, 746–756.
- Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C, Palomo A. and van Deventer J.S.J., 2007. Geopolymer technology: The current state of the art. J. Mater. Sci. 42, 2917-2933.
- Duxson, P. and Provis, J.L., 2008. Designing precursors for geopolymer cements. Journal of the American Ceramic Society. 91, 3864–3869.

E

- Erdogan, S. and Fowler, D., 2005. Determination of aggregate shape properties using X-ray tomographic methods and the effect of shape on concrete rheology. ICAR 106-1, Austin, TX.

F

- Falade, F., 1994. Influence of water/cement ratios and mix proportions on workability and characteristic strength of concrete containing laterite fine. *Building and Environment*. 29, 237-240.
- Fan, F., Liu, Z., Xu, G., Peng, H. and Cai, C.S., 2018. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 160, 66-81.
- Fares, H., Noumowe, A. and Remond, S., 2009. Self-consolidating concrete subjected to high temperature: mechanical and physicochemical properties. *Cement and Concrete Research*. 39, 1230-1238..
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 1997. Alkali-activated slag cements: kinetic studies. *Cement and Concrete Research*. 27 (3), 359–368
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G. and Puertas, F., 1999. Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behavior. *Cement and Concrete Research*. 29, 1313-1321.
- Fernández-Jiménez A., 2000. Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. PhD Tesis, Madrid, Spain.
- Fernández-Jiménez, A. and Puertas F., 2001. Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature. *Advances in Cement Research*. 13, 3, 115-121.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I. and Sanz, J., 2003-a. Structure of calcium silicate hydrate formed in alkaline activated slag: influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society*. 86, 1389–1394.
- Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., 2003-b. Characterization of fly ashes: potencial reactivity as alkaline cements. *Fuel*. 82, 2259-2265.
- Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. 35, 1984-1992.
- Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A., 2006. Durability of alkaliactivated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*. 42, 3055–3065.
- Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I. and Palomo A., 2007. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*. 42, 3055-3065.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J.Y. and Martín, A., 2008. New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*. 91, 3308–3314.
- Fernández-Jimenez, A., and Palomo, A., 2009. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. *Revista Ingeniería de Construcción*. 24. Best paper award Conpat, 213 - 232. Madrid.

- Fernández-Jiménez, A., Pastor, J.Y., Martín, A. and Palomo, A., 2010. High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. *Journal of the American Ceramic Society*. 93, 3411–3417.
- Fernández-Jiménez, A., Cristelo, N., Miranda, T. and Palomo, A., 2017. Sustainable alkaliactivated materials: precursor and activator derived from industrial wastes. *Journal of Cleaner Production*. 162, 1200-1209.
- Ferraris, C.F., Obla, K.H. and Hill, R., 2001. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete, *Cement and Concrete Research*. 31, 245-255.
- Feys, D., Cepuritis, R., Jacobsen, S., Lesage, K., Secrieru, E. and Yahia, A., 2017. Measuring rheological properties of cement pastes: most common techniques, procedures and challenges. *RILEM Technical Letters*. 2, 129-135
- Flatt, R.J., Roussel, N. and Cheeseman, C.R., 2012. Concrete: An eco material that needs to be improved. *Journal of the European Ceramic Society*. 32, 2787–2798.

G

- Galloway, J. E., 1994. Grading, Shape, and Surface Properties, ASTM Special Technical Publication. 169C, Philadelphia, 401-410.
- García-Lodeiro I., Palomo A. and Fernández-Jiménez A., 2007. Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cement and Concrete Research*. 37, 175-183.
- García-Lodeiro, I., Palomo, A. and Fernández-Jiménez, A., 2015. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.
- Gebregziabihier, B.S., Thomas, R., Peethamparan, S., 2015. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites*. 55, 91-102.
- Geng, G., Myers, R.J., Li, J., Maboudian, R., Carraro, C., Shapiro, D.A and Monteiro, P.J, 2017. Aluminum-induced dreierketten chain cross-links increase the mechanical properties of nanocrystalline calcium aluminosilicate hydrate. *Scientific reports*. 7:44032.
- Glukhovskiy, V., Rostovskaja, G. and Rumyna, G., 1980. High strength slag-alkaline cements, in: 7th International Congress Chem. Cem. Paris, 164–168.
- Gołaszewski J. and Szwabowski J., 2003. Influence of superplasticizers on rheological properties of fresh cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 34, 235-248.

- Gołaszewski, J., 2008. Influence of cement properties on rheology of fresh cement mortars without and with superplasticizer. *Architecture civil engineering environment*. 4, 49-66.
- Gołaszewski, J., Cygan, G. and Drewniok, M., 2014. The influence of composition on thixotropic behaviour of cement mortar. *Journal of Transportation Engineering and Technology*. 1B 21-28.
- Golterman, P., Johansen, V. and Palbfl, L., 1997. Packing of Aggregates: An Alternative Tool to Determine the Optimal Aggregate Mix. *ACI Materials Journal*. 94, 435.
- González-Taboada, I., 2016. Self-compacting recycled concrete: basic mechanical properties, rheology, robustness and thixotropy. PhD Thesis, Universidad de la coruña, Spain.
- González-Taboada, I., González-Fontebo, B., Eiras-López, J. and Rojo-López, G., 2017-a. Tools for the study of self-compacting recycled concrete fresh behaviour: Workability and rheology. *Journal of Cleaner Production*. 156, 1-18.
- González-Taboada, I., González-Fontebo, B., Martínez-Abella, F. and Seara-Paz, S., 2017-b. Analysis of rheological behaviour of self-compacting concrete made with recycled aggregates. *Construction and Building Materials*. 157, 18-25.
- González-Taboada, I., González-Fontebo, B., Martínez-Abella, F. and Seara-Paz, S., 2018. Thixotropy and interlayer bond strength of self-compacting recycled concrete. *Construction and Building Materials*. 161, 479-488.
- Görhan, G. and Kürklü, G., 2014. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites: Part B*. 58, 371–377.
- Granizo, M.L., Blanco-Varela, M.T. and Palomo, A., 2000. Influence of the starting kaolin on alkali- activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *Journal of Materials Science*. 35, 6309–6315.
- Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M.T. and Palomo, A., 2004. Alkaline Activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. 85, 225–231.
- Greszczyk, S. and Kucharska, L., 1991. The influence of chemical composition of cement on the rheological properties. *Rheology of Fresh Cement and Concrete*, Edit by Banfill, P.F.G., 27-36.

H

- Haach, V.G., Vasconcelos, G. and Lourenco, P.B., 2011. Influence of aggregates grading and water/cement ratio in workability and hardened properties of mortars. *Construction and building materials*. 25, 2980–2987.
- Habert, G., d’Espinose de Lacaillerie, J.B. and Roussel, N., 2011. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*. 19, 1229–1238.
- Hafid, H., Ovarlez, G., Toussaint, F., Jezequel, P.H. and Roussel, N., 2016. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars. *Cement and Concrete Research*. 80, 44–51.
- Han D., Kim, J.H., Lee, J.H. and Kang, S.T., 2017. Critical grain size of fine aggregates in the view of the rheology of mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 11, 627-635.
- Hanehara, S. and Yamada, K., 1999. Interaction between cement and chemical admixture from the point of of cement hydration, adsorption behaviour of admixture and paste rheology. *Cement and Concrete Research*. 29, 1159-1165.
- Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J. and Rangan, B.V., 2005. Fly ash-based geopolymer concrete. *Australian Journal of Structural Engineering*6. 77–86.
- Harini, M., Shaalini, G. and Dhinakaran, G., 2012. Effect of size and type of fine aggregates on flowability of mortar. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 16, 163-168.
- Hesami, S., Ahmadi, S. and Nematzadeh, M., 2014. Effects of rice husk ash and fiber on mechanical properties od pervious concrete pavement. *Construction and Building Materials*. 53, 680-691.
- Hu J., 2005. A study of effects of aggregate on concrete rheology. PhD thesis, Iowa 340 University, USA.
- Hu, J. and Wang, K., 2007. Effects of size and uncompacted voids of aggregate on mortar flow ability. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 5, 75-85.
- Hu, J. and Wang, K., 2011. Effect of coarse aggregate characteristics on concrete rheology. *Construction and building materials*. 25, 1196-1204.
- Huanhai, Z., Xuecuan, W. Zhongzi, X. and Minshu, T., 1993. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*, 23.
- Huseien, G.F., Mirzaa, J., Ismail, M., Hussin, M.W. and Ariffin, M.A.M., 2016-a. Potential use coconut milk as alternative to alkali solution for geopolymer production. *Jurnal Teknologi*. 78,11, 133–139.

- Huseien, G.F., Mirza, J., Ismail, M. and Hussin, M.W., 2016-b. Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. *Construction and Building Materials*. 125,1229–1240.

I

- Instituto de Geopolímero. <https://www.geopolymer.org/> (Fecha de consulta: 04/02/2019).

J

- Jamkar, S. S. and Rao, C. B. K., 2004. Index of aggregate particle shape and texture of coarse aggregate as a parameter for concrete mix proportioning. *Cement and Concrete Research*, 34, 2021-2027.
- Jaturapitakkul, C., Tangpagasit, J., Songmue, S. and Kiattikomol, K., 2011. Filler effect and pozzolanic reaction of ground palm oil fuel ash. *Construction and Building Materials*. 25, 4287-4293.
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y. and Li, H., 2017. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*.83, 146-159.

K

- Kaleta, A. and Grzeszczyk, S., 2015. The influence of chosen factors on the rheological properties of cement paste. *Procedia Engineering*. 108,568 – 574.
- Kamseu, E., Beleuk, A., Mounsam, L.M., Cannio, M., Billong, N., Chaysuwan, D., Melo, U.C. and Leonelli, C., 2017. Substitution of sodium silicate with rice husk ash- NaOH solution in metakaolin-based geopolymer cement concerning reduction in global warming. *Journal of Cleaner Production*. 142, 3050-3060.
- Kapeluszna, E., Kotwica, L., Różycka, A. and Gólek, L., 2017. Incorporation of Al in C–A–S–H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials*. 155, 643-653.
- Kashani, A., San Nicolas, R., Qiao, G.G., van Deventer, J.S.J. and Provis, J.L., 2014. Modelling the yield stress of ternary cement–slag–fly ash pastes based on particle size distribution. *Powder Technology*. 266, 203–209.

- Khayat, K.H. and Mitchell, D., 2008. Research Description and Findings to Self-Consolidating Concrete for Precast, Prestressed Concrete Bridge Elements. Final Report for NCHRP Project 18-12.
- Khodakov, G., 2004. On suspension rheology. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 38, 400–439.
- Kim, Y.Y., Lee, K.M., Bang, J.W. and Kwon, S.J., 2014. Effect of w/c ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount. Advances in Materials Science and Engineering. 1-11.
- Koehler, E.P. and Fowler, D.W., 2004. Development of a portable rheometer for fresh Portland cement concrete. Research report ICAR –105-3F.
- Komljenović, M., Baščarević, Z., Marjanović, N., Nikolić, V., 2013. External sulfate attack on alkali-activated slag. Construction and Building Materials. 49, 31-39
- Koutný, O., Snoeck, D., Van Der Vurst, F. and De Belie, N., 2018. Rheological behaviour of ultra-high performance cementitious composites containing high amounts of silica fume. Cement and Concrete Composites. 88, 29-40.
- Kovler, K. and Roussel, N., 2011. Properties of fresh and hardened concrete. Cement and Concrete Research. 41, 775–792.
- Krivenko P.V., 1992. Fly-ash alkaline cements and concretes. Proceedings of the Fourth CANMET-ACI International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete (Supplementary Volume), Istanbul, Turkey, 721–734.
- Krivenko, P.V., 1994. Alkaline cements, in: 1st International Conference about Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ukraine, 12–129.
- Kuder, K. G., Ozyurt, N., Mu, E. B. and Shah, S. P., 2007. Rheology of fiber-reinforced cementitious materials. Cement and Concrete Research. 37, 191-199.
- Kwan, A.K.H. and Mora, C.F., 2001. Effects of various shape parameters on packing of aggregate particles. Magazine of Concrete Research. 53,2, 91-100.
- Kwan, A.K.H. and Chen, J.J., 2013-a. Adding fly ash microsphere to improve packing density, flowability and strength of cement paste. Powder Technology. 234, 19–25.
- Kwan, A.K.H. and Li, Y., 2013-b. Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar. Construction and Building Materials. 42, 137–145.
- Kwasny, J., Sonebi, M., Plasse, J. and Amziane, S., 2015. Influence of rheology on the quality of surface finish of cement-based mortars. Construction and Building Materials. 89, 102–109.

L

- Laskar, A., 2011. Mix design of high-performance concrete. *Materials Research*.14, 429-433.
- Lee, S.H., Kim, H.J., Sakai, E. and Daimon, M., 2003. Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 33, 763-768.
- L'Hôpital, E., Lothenbach, Scrivener, K. and Kulik, D.A., 2016. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C–A–S–H). *Cement and Concrete Research*. 85, 122-136.
- Li C., Sun H. and Li L. 2010. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*. 40, 1341-1349.
- Li D., Xu Z., Luo, Z., Pan Z. and Lin C., 2002. The activation and hydration of glassy cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 32, 1145–1152.
- Li, L.G., Lin, C.J., Chen, G.M., Kwan A.K.H. and Jiang, T., 2017. Effects of packing on compressive behaviour of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*.157, 757-777.
- Lim, S.K., Tan, C.S., Chen, K.P., Lee, M.L. and Lee, W.P., 2013. Effect of different sand grading on strength properties of cement grout. *Construction and Building Materials*. 38, 348–355.
- Lopes Lima, P.R., Toledo Filho, R.D. and da Fonseca Martins, O., 2014. Influence of recycled aggregate on the rheological behavior of cement mortar. *Key Engineering Materials*. 600, 297-307.
- Lothenbach B. and Gruskovnjak A., 2007. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling”. *Advances in Cement Research*. 19, 81-92.
- Lu, C., Yang, H. and Mei, G., 2015. Relationship between slump flow and rheological properties of self-compacting concrete with silica fume and its permeability. *Construction and Building Materials* .75, 157-162.

M

- Macosko, Ch. W., 1994. Rheology: principles, measurements, and applications. Wiley-VCH Publishers, New York.
- Mallisa, H. and Turuallo, G., 2017. The maximum percentage of fly ash to replace part of original portland cement (OPC) in producing high strength concrete. Proceedings of the 3rd International Conference on Construction and Building Engineering (ICONBUILD), 030012.
- Marar, K. and Eren, O., 2011. Effect of cement content and water/cement ratio on fresh concrete properties without admixtures. International Journal of Physical Sciences. 6, 5752-5765.
- Mardani-Aghabaglou, A., Felekoğlu, B. and Ramyar, K., 2017. Effect of cement C₃A content on properties of cementitious systems containing high-range water-reducing admixture. Journal of Materials in Civil Engineering. 29,1-12.
- Martirena, F. and Monzo Balbuena, J.M., 2018. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. Cement and Concrete Research.114, 57-64.
- Mehdizadeh,H. and Najafi Kani, E.N., 2018. Rheology and apparent activation energy of alkali activated phosphorous slag. Construction and Building Materials 171, 197–204.
- Memon, F.A., Nuruddin, M.F.L., Demie, S. and Shafiq, N., 2012. Effect of superplasticizer and extra water on workability and compressive strength of self-compacting geopolymer concrete. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. 4, 407–414.
- Mindess, S., Young, J. F. and Darwin, D., 2003. Concrete, 2nd ed., Prentice Hall.
- Moreno Botella, R., 2005. Reología de suspensiones cerámicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 328. ISBN: 84-00-08322-9.
- Myers, R.J., Bernal, S. A, San Nicolas, R. and Provis, J.L., 2013. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. Langmuir 29, 5294–306.

N

- Nel Quiroga, P. and Fowler, D.W., 2004. The effects of aggregate characteristics on the performance of Portland cement concrete. Research Report ICAR – 104-1F.
- Nematollahi, B. and Sanjayan, J., 2014-a. Efficacy of available superplasticizers on geopolymers. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. 7, 1278–1282.
- Nematollahi, B. and Sanjayan, J., 2014-b. Effect of superplasticizers on workability of fly ash based geopolymer, in: R. Hassan, M. Yusoff, Z. Ismail, N. Amin, M. Fadzil (Eds.), InCIEC 2013, Springer, Singapore, 2014, 713–719.
- Ng, S. and Justnes, H., 2016. Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash. Cement and Concrete Composites. 65, 41-54.
- Nguyen, K.T., Lee, Y.H., Lee, J. and Ahn, N. 2013. Acid resistance and curing properties for green fly ash-geopolymer concrete. Journal of Asian Architecture and Building Engineering. 12, 317-322.

O

- O. Burgos-Montes, M.M. Alonso and F. Puertas, 2013. Viscosity and water demand of limestone- and fly ash-blended cement pastes in the presence of superplasticisers. Construction and Building Materials. 48, 417–423.

P

- Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Camsoes, A.F., Jamshidi, M. and Ding, Y., 2012. Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue? Construction and Building Materials. 30, 400-405.
- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A. and Chindapasirt, P., 2015. Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes, Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- Pal, S.C., Mukherjee, A. and Pathak, S.R., 2003. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. Cement and Concrete Research. 33, 1481–1486.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2004. Stability of superplasticizers and shrinkage-reducing admixtures in high basic media. Materiales de Construcción. 276, 65–86.

- Palacios, M. and Puertas, F., 2005. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*. 35, 1358–1367.
- Palacios, M., 2006-a. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. PhD Tesis, UAM, Spain.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2006-b. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste. *Journal of the American Ceramic Society*. 89, 3211–3221.
- Palacios M., Banfill P.F.G. and Puertas F., 2008. Rheology and setting behavior of alkaliactivated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI Materials Journal*, 105, 140-148.
- Palacios, M., Houst, Y.F, Bowen, P. and Puertas,F., 2009. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*. 39, 670–677.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2011. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Materials Journal*. 108, 1, 73-78.
- Palacios, M., Alonso M.M. and Puertas, F., 2019. Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes. *Cement and Concrete Composites*. 95, 277-284.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. and Criado, M., 2004. Geopolimeros: una única base química y diferentes microestructuras. *Materiales de Construcción*. 54, 275, 77-92.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. and Kolvalchuck, G., 2005-a. Some key factors affecting the alkali activation of fly ash. 2nd International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic.
- Palomo, A., Banfill, P.F.G., Fernández-Jiménez, A. and Swif D.S., 2005-b. Properties of alkaliactivated fly ashes determined from rheological measurements. *Advances in Cement Research*. 17, 4, 143-151.
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O. and Fernández-Jiménez, A., 2014. A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Materiales de Construcción*. 64, 315.
- Panchal, S., Deb, D. and Sreenivas, T., 2018. Variability in rheology of cemented paste backfill with hydration age, binder and superplasticizer dosages. *Advanced Powder Technology*. 29, 2211-2220.
- Panyas, D., Balomenos, E. and Sakkas, K., 2015. The fire resistance of alkaliactivated cement-based concrete binders. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasirt, Editors. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing.

- Papo, A. and Piani, L., 2004. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 34, 2097– 2101.
- Papo, A., Piani, L. and Ricceri, R., 2010. Rheological properties of very high-strength portland cement pastes: Influence of very effective superplasticizers. *International Journal of Chemical Engineering*, 1-7.
- Park, C. K., Noh, M. H. and Park, T. H., 2005. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research*. 35, 842 – 849.
- Passuello, A., Rodríguez, E.D., Hirt, E., Longhi, M., Bernal, S.A., Provis, J.L. and Kirchheim, A.P., 2017. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Journal of Cleaner Production*. 166, 680-689.
- Petit, J.Y., Wirquin, E. and Khayat, K.H., 2010. Effect of temperature on the rheology of flowable mortars. *Cement and Concrete Composites*. 32, 43–53.
- Petkova, V. and Samichkov, V., 2007. Some influences on the thixotropy of composite slag Portland cement suspensions with secondary industrial waste. *Construction and Building Materials*. 21, 1520-1527.
- Provis J.L. and van Deventer J.S.J., 2009. *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Provis, J.L and van Deventer J.S.J., 2014-a. *Alkali Activated Materials. State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Springer.
- Provis, J.L. and Bernal, S.A., 2014-b. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*. 44, 299–330.
- Puertas F., 1993. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*. 43, 229, 37-48.
- Puertas, F., 1995. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual perspectivas de futuro. *Materiales de construcción*. 45,239,53-64.
- Puertas, F., Gutiérrez, De R., Delvasto, S and Fernández-Jiménez, A., 2002. Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar. *Materiales de Construcción* 52, 55–71.
- Puertas, F., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Izquierdo, J. D. and Granizo, M. L., 2003. Effect of activator mix on the hydration and strength behavior of alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 15, 23-28.
- Puertas, F., Fernández-Jiménez, A. and Blanco-Varela, M.T., 2004. Pore solution in alkaliactivated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 34, 1, 139-148.

- Puertas, F., Santos, H., Palacios and M., Martínez-Ramírez, S., 2005. Polycarboxylate superplasticizer admixtures. Effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*. 17, 77-89.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A. and Rodríguez, J., 2011. A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*. 31, 2043–2056.
- Puertas, F. and Torres-Carrasco, M., 2014. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. *Cement and Concrete Research*. 57, 95-104.
- Puertas, F., Varga, C. and Alonso, M.M., 2014-b. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*. 53, 279–288.
- Puertas, F., González-Fonteboa, B., González-Taboada, I., Alonso, M.M., Torres-Carrasco, M., Rojo, G. and Martínez-Abella, F., 2018. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behavior. *Cement and Concrete Composites*. 85, 22-31.



- Qian, Y. and Kawashima, S., 2018-a. Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy. *Cement and Concrete Composites*. 86, 288-296
- Qian, Y. and De Schutter, G., 2018-b. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE). *Cement and Concrete Research*. 111, 15-22
- Quanji, Z., 2010. Thixotropic behavior of cement-based materials: effect of clay and cement types. *Graduate Theses*. Iowa State University. Iowa.
- Quiroga, P.N., 2003. The effect of aggregate characteristics on the performance of Portland cement concrete. PhD thesis, The University of Texas at Austin, Austin, TX.

R

- Rakhimova, N.R. and Rakhimov, R.Z., 2018. Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials – a review. *Journal of Materials Research and Technology*.
- Reddy, B.V. and Gupta, A., 2008. Influence of sand grading on the characteristics of mortars and soil–cement block masonry. *Construction and Building Materials*. 22, 1614–1623.
- Richardson, I.G., 2014. Model structures for C-(A)-S-H (I). *Acta Crystallographica Section B* 70. Structural Science, Crystal Engineering and Materials.
- Rodríguez-Puertas, C., 2014. Comportamiento reológico y mecánico de pastas y morteros de cementos eco-eficientes. Reutilización de residuos vítreos. Proyecto Fin de Carrera. ETSI Industriales. UPM. Madrid.
- Romagnoli, M., Leonelli, C., Kamse, E. and Lassinantti Gualtieri, M., 2012. Rheology of geopolymer by DOE approach. *Construction and Building Materials*. 36, 251–258.
- Romagnoli, M., Sassatelli, P., Lassinantti Gualtieri, M. and Tari, G., 2014. Rheological characterization of fly ash-based suspensions. *Construction and Building Materials*. 65, 526–534.
- Roussel, N. and Cussigh, F., 2008. Distinct-layer casting of SCC: The mechanical consequences of thixotropy. *Cement and Concrete Research*. 38, 624-632.
- Roussel, N., 2006. A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*. 36, 1797-1806.
- Roussel, N., 2012-a. Understanding the rheology of concrete. Woodhead Publishing Limited, Oxford.
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S. and Brumaud, C., 2012-b. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 42, Pages 148-157.
- Rovnaníková P., Bayer P. and Pavlas R., 2002. Properties of alkali-activated aluminosilicate materials after high temperatures load. Part 1: Composition and microstructure. *Non-Traditional Cement & Concrete*, Vlastimil Bilek and Zbynek Kersner (eds), Brno.

S

- Sakkas, K., Nomikos, P., Sofianos, A. and Panias, D., 2013. Inorganic polymeric materials for passive fire protection of underground constructions. *Journal of Fire and Materials*, 37–140–150.
- Santos, A.C.P., Ortiz-Lozano, J., Villegas, A.N., Aguado, A., 2015. Experimental study about the effects of granular skeleton distribution on the mechanical properties of self-compacting concrete (SCC). *Construction and Building Materials*. 78, 40-49.
- Shanahan, N., Tran, V., Williams, A. and Zayed, A., 2016. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. *Construction and Building Materials*. 123, 745-753.
- Shaughnessy, R. and Clark, P. E., 1988. The rheological behavior of fresh cement pastes. *Cement and concrete research*. 18, 327-341.
- Shi, C. and Stegemann, J. A., 2000. Acid corrosion resistance of different cementing materials. *Cement and Concrete Research*. 30(6), 803–808.
- Shi, C., 2003. Corrosion resistance of alkali-activated slag cement. *Advances in Cement Research*. 15, 77–81.
- Shi C., Roy D., and Krivenko P., 2006. Alkali-activated cements and concrete. Ed. Taylor & Francis in London and New York.
- Shi, C., Jiménez-Fernández, A. and Palomo, A., 2011. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 41, 750– 763.
- Singh, B., Munjal, P. and Thammishetti, N., 2015-a. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar. *Journal of Building Engineering*. 4, 94–100.
- Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M. and Bhattacharyya, S.K., 2015-b. Geopolymer concrete: a review of some recent developments. *Construction and Building Materials*. 85, 78– 90.
- Skvara F., Jilek T. and Kopecky L., 2005. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics-Silikáty*. 3, 195-204.
- Smeplass, S., 1994. Applicability of the Bingham Model to High Strength Concrete. P.J.M Bartos, Ed., *Proceedings, Special Concretes: Workability and Mixing*, Paisley, Scotland: RILEM, 145-151.
- Swamy, R.N. and Bouikni, A., 1990. Some engineering properties of slag concrete as influenced by mix proportioning and curing. *ACI Materials Journal*. 87, 210–220.

T

- Tang, X., Cai, Y., Wen, J. and Huang, G., 2014. Correlation between slump flow and rheological parameters of compound pastes with high volume of ground slag. *Journal of Chinese Ceramic Society*. 42, 648-652.
- Tanner, R.I. and Walters, K., 1998. *Rheology: An Historical Perspective*. Elsevier Science Publishing Company INC., New York.
- Tattersall, G.H. and Banfill P.F.G., 1983. *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman. Advanced Publishing Program, London.
- Tattersall, G.H., 1991. *Workability and Quality Control of Concrete*. E & FN Spon.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford.
- Torres-Carrasco, M., 2015-a. Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad. Ph Tesis, UAM, Spain.
- Torres-Carrasco, M., Rodríguez-Puertas, C., Alonso, M.M. and Puertas, F., 2015-b. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behavior. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. 54, 45–57.
- Torres-Carrasco, M. and Puertas, F., 2015-c. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. *Journal of Cleaner Production*. 90, 397-408.
- Torres-Carrasco, M., and Puertas, F., 2017. La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros. *Revista ingeniería de construcción*. 32, 2.

V

- Van Deventer, J.S.J, Provis, J.L., Duxson, P. and Brice, D.G., 2010. Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste Biomass Valor*. 1, 1145–1155.
- Vance, K., Kumar, A., Sant, G. and Neithalath, N., 2013. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. *Cement and Concrete Research*. 52, 196-207.
- Vance, K., Dakhane, A., Sant, G. and Neithalath, N., 2014. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration, *Rheologica Acta*. 53, 843–855.

- Varga, C., Alonso, M.M., Mejía de Gutierrez, R., Mejía, J. and Puertas, F., 2014. Decalcification of alkali-activated slag pastes. Effect of the chemical composition of the slag. *Materials and Structures*.
- Varga, C., 2015. Cementos activados alcalinamente: Comportamiento reológico y durable en medio ácido. PhD Tesis, UNED, Spain.
- Vikan, H. and Jutnes, H., 2003. Influence of silica fume on rheology of cement paste. *International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. 3. 33; 190-201.
- Vikan, H., 2005. Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers. Ph Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway 189.
- Vikan, H., Jutnes, H., Winnefeld, F. and Figi, R., 2007. Correlating cement characteristics with rheology of paste. *Cement and Concrete Research*. 37, 1502-1511.
- Vom Berg, W., 1979. Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes. *Magazine of Concrete Research*. 31, 211-216.

W

- Wallevik, J.E., 2009. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. *Cement and Concrete Research*. 39, 14–29.
- Wallevik, O.H. and Wallevik, J.E., 2011. Rheology as a tool in concrete science: the use of rheographs and workability boxes. *Cement and Concrete Research*. 41, 1279-1288.
- Wang, S.D., Scrivener, K.L. and Pratt, P.L., 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. 24, 1033–1043.
- Wang S.D. and Scrivener K.L., 1995. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 25, 561-571.
- Westerholm, M., 2006-a. Rheology of the Mortar Phase of Concrete with Crushed Aggregate. Luleå University of Technology.
- Westerholm, M., Lagerblad, B. and Forssberg, E., 2006-b. Washing of aggregates – influence on aggregate properties and mortar rheology. *Nordic Concrete Research*. 1-12
- Westerholm, M., Lagerblad, B. and Forssberg, E., 2007. Rheological properties of micromortars containing fines from manufactured aggregates, *Materials and Structures*. 40, 615-625.
- Westerholm, M., Lagerblad, B., Silfwerbrand, J. and Forssberg, E., 2008. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars. *Cement and Concrete Composites*. 30, 274–282.
- Wu, C., 1993. Properties an application of alkali-slag cement. *Journal Chin. Ceramic society*. 21, 171-181.

Y

- Yang, T., Zhu, H., Zhang, Z., Gao, X., Zhang, C. and Wua, Q., 2018. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkaliactivated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Research*. 109, 198–207.
- Yousefi Oderj, S., Chen, B. and Abbas Jaffar, S.T., 2017. Effects of relative humidity on the properties of fly ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*. 153, 268–273.

Z

- Zain, M.F.M., Islam, M.N. and Jamil, M., 2011. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*. 25, 798–805.
- Zhang, M., Yang, C., Zhao, M., Yang, K., Shen, R. and Zheng, Y., 2017. Immobilization potential of Cr (VI) in sodium hydroxide activated slag pastes. *Journal of Hazardous Materials*. 321, 281–289.
- Zhuang, X.Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C.H., Tong, D.S., Yang, H.M., Yu, W.H. and Wang, H., 2016. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*. 125, 253–267.
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R. and Gauckler, L., 2009. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A . *Cement and Concrete Composites*. 31, 153–162.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales de partida utilizados en esta Tesis Doctoral, así como la metodología utilizada para llevar a cabo dicha caracterización.

Los materiales empleados como precursores han sido:

- Una escoria vítrea de horno alto (BFS) de ECOCEM (Aix-en-Provence-Francia).
- Una ceniza volante (FA) procedente de la central térmica de carbón Compostilla (España).

El conglomerante utilizado ha sido:

- Un cemento Portland CEM I 52.5R (OPC) de Cementos Portland Valderrivas (España), utilizado como material de referencia.

Con el conglomerante y los precursores descritos, se elaboraron morteros de cemento y de escorias y cenizas activadas alcalinamente, respectivamente. Los áridos utilizados para la preparación de dichos morteros fueron:

- Un árido silíceo normalizado (S) (EN 196-1)
- Un árido calizo (C)
- Un árido reciclado procedente de la trituración de restos de hormigón (R)

4.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO

A continuación, se presentan las diferentes técnicas instrumentales y métodos de ensayo (la gran mayoría normalizados) empleados en la caracterización de los materiales de partida.

4.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

4.1.1.1. Caracterización física de los precursores y el conglomerante

4.1.1.1.1. Granulometría de difracción por rayos láser

La distribución de tamaño de partícula del conglomerante y los precursores, se determinó a través de granulometría de difracción láser, utilizando un analizador Mastersizer S Malvern (Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC), con un láser de He-Ne y $\lambda = 632.8$ nm. Las muestras fueron analizadas en suspensión en etanol para las muestras de escoria y cemento portland y para la muestra de ceniza volante la suspensión se realizó en agua y sin ultrasonidos para no romper las esferas de la ceniza.

4.1.1.1.2. Método de permeabilidad al aire o método Blaine

La determinación de la superficie específica Blaine de la escoria, de la ceniza volante y del cemento portland se determinó a través del método Blaine (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) de acuerdo a la norma EN 196-6. El ensayo se llevó a cabo en el permeabilímetro de aire.

4.1.1.2. Caracterización física de los áridos

4.1.1.2.1. Granulometría por tamizado diferencial

La distribución granulométrica de los áridos se determinó mediante tamizado diferencial manual (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) conforme a la norma EN 933-1, usando tamices de diferentes pasos de malla ($<0.045-0.045-0.063-0.125-0.212-0.5-1-2-3.15-4$ milímetros), los cuales proporcionan el tamaño máximo de partícula que permite pasar al siguiente tamiz. Antes de dicho proceso fue necesario homogeneizar las muestras de los áridos para obtener una muestra representativa del total del árido. Para ello, previo al tamizado, se procedió al cuarteo del árido siguiendo la norma EN 932-2.

4.1.1.2.2. Humedad, absorción de agua y densidad

De acuerdo a la norma europea EN 1097-6 se determinaron los valores de humedad, adsorción de agua y densidad de los áridos empleados en la preparación de los morteros.

4.1.1.2.3. Caracterización morfológica

El estudio del tamaño, forma y textura de la superficie de las partículas del árido es muy importante debido a la gran influencia que ejercen estos parámetros sobre las propiedades reológicas y mecánicas de los morteros. Esta caracterización morfológica de los áridos se llevó a cabo mediante microscopía óptica (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) y posterior empleo de un procesamiento de la imagen para analizar la geometría de las partículas de acuerdo a la bibliografía (Westerholm et al., 2008; Hafid et al., 2016).

Con el fin de realizar una caracterización más detallada de los parámetros de forma se analizaron individualmente varias partículas de cada árido y se calcularon los siguientes factores: f-aspecto, f-esfericidad y f-convexidad conforme a las Ecuaciones 4.1 descritas por Hafid et al. (Hafid et al., 2016) y por Westerholm et al. (Westerholm et al., 2008), donde Dmax es la dimensión más grande de la partícula analizada y Dmin es la más pequeña. La circularidad o esfericidad se calculó mediante el área (A) y el perímetro (p) de la partícula (ver Figura 4.1). La convexidad se calculó como la relación entre el perímetro del casco (el perímetro más pequeño de un polígono que captura la partícula, definido en la Figura 4.1) y el perímetro (p).

$$f - \text{aspecto} = \frac{D_{\min}}{D_{\max}} \quad f - \text{esfericidad} = \frac{2\pi A}{p^2} \quad f - \text{convexidad} = \frac{p_{\text{casco}}}{p}$$

Ecuaciones 4.1

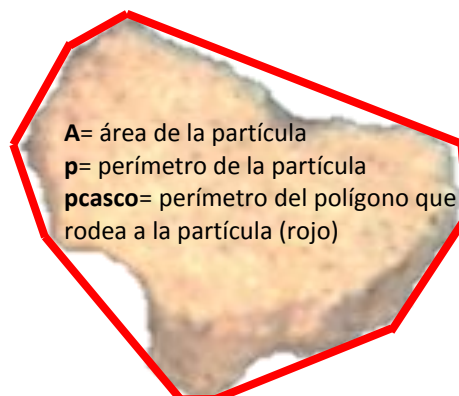


Figura 4.1 Imagen de una partícula con su perímetro del casco señalado en rojo.

Dependiendo de los valores de f- aspecto medidos, las partículas se dividen en cuatro categorías de formas diferentes:

$0 \leq f\text{- aspecto} < 0.25$: muy alargado

$0.25 \leq f\text{- aspecto} < 0.50$: alargado

$0.50 \leq f\text{- aspecto} < 0.75$: cúbica

$0.75 \leq f\text{- aspecto} \leq 1$: circular

Cuanto más próximos esté el valor de f-esfericidad a 1 mayor es su proximidad a una partícula redondeada, mientras que cuando el valor de f-convexidad sea superior a 1, más convexa es la partícula y, por tanto, más angulosa.

4.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS PRECURSORES, DEL CONGLOMERANTE Y DE LOS ÁRIDOS

4.1.2.1. Análisis químico elemental de muestras sólidas: Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición química elemental de todos los materiales de partida se determinó a través de la técnica instrumental de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). Previamente, cada muestra (de los precursores y del conglomerante) fue homogeneizada y molida hasta alcanzar un tamaño de partícula $< 45 \mu\text{m}$. Para poder realizar la caracterización química de los áridos, se realizó previamente un cuarteo de cada árido y dicha muestra se homogeneizó y molió hasta alcanzar un tamaño de partícula $< 45 \mu\text{m}$.

Para el análisis químico elemental se empleó un espectrómetro S8 Tiger de Bruker (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC), con un tubo generador de rayos X de wolframio, cristales analizadores de LiF y generador de 4 kW. Las muestras se analizaron en perla previa calcinación de la muestra a 1000°C , determinándose la pérdida por calcinación de acuerdo a la norma EN 196-2: 2014.

Además, se determinó el residuo insoluble de la escoria vítrea de horno alto y del cemento Portland 52.5R mediante la aplicación de la norma UNE 80230:2010, mientras que el procedimiento utilizado para la ceniza volante fue el que aparece en la norma EN 196-2: 2014.

4.1.2.2. Determinación del contenido en fase vítrea de los precursores

La determinación del contenido de fase vítrea de la escoria se analizó mediante microscopía óptica de luz transmitida polarizada de acuerdo al método Hooton y Emery (Hooton y Emery, 1983) denominado Método McMaster modificado.

El procedimiento seguido para determinar el contenido en fase vítrea de la ceniza volante fue el descrito por Arjuman et al., (Arjuman et al., 1997). Dicho procedimiento consistió en agitar 1 gramo de ceniza (tamaño de partícula < 45 µm) con 100 mL de HF 1% durante 5 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se filtró y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro. La muestra se calcinó a 1000 °C durante una hora y una vez frío se pesa y se calcula el porcentaje de fase vítrea mediante la Ecuación 4.2.

$$\% \text{ Fase Vítrea} = \left[\frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa del residuo}}{\text{Masa inicial}} \right] \times 100$$

Ecuaciones 4.2

4.1.2.3. Determinación del contenido de sílice reactiva y el aluminio reactivo en la ceniza volante

El contenido en sílice reactiva se determinó de acuerdo a la norma UNE 80-225:2012, mientras que el contenido de aluminio reactivo se realizó a través del análisis de los líquidos de filtrado obtenidos en el procedimiento del contenido de fase vítrea. Dichos líquidos se analizan mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), obteniéndose así la cantidad de Al₂O₃ reactivo. Para ello, se utilizó un espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP Optical (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). El registro de datos se realizó con un flujo de plasma de 15.00 L/min, flujo nebulizador: 0.85 L/min y un tiempo de lectura de 5 segundos y altura de la antorcha: 12 mm. Los resultados obtenidos mediante ICP-AES vienen expresados en ppm.

4.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y MICROESTRUCTURAL DE LOS PRECURSORES, DEL CONGLOMERANTE Y DE LOS ÁRIDOS

4.1.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se empleó para determinar la composición mineralógica cualitativa y cuantitativa de los precursores, el conglomerante y los áridos. Se utilizó un difractómetro D8 Advance de BRUKER AXL (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) con un detector ultrarrápido de Rayos X “Lynxeye”, ánodo de cobre de 2.2 kW sin monocromador. El registro para el análisis cualitativo se realizó en el intervalo de 2θ comprendido entre 5° y 60° , con un “time/step” de 0.5 s y un “step size” de 0.01973° . El registro para el análisis cuantitativo se realizó en el intervalo de 2θ comprendido entre 5° y 70° , con un “time/step” de 3.5 s y un “step size” de 0.01973° . El generador de alta tensión trabajó a 40 kV y 30 mA y la muestra no se giró durante la medida. Las muestras previamente fueron homogeneizadas y molidas hasta alcanzar un tamaño de grano $< 45 \mu\text{m}$.

La determinación cuantitativa de fases se realizó aplicando el método Rietveld (Rietveld, 1969) usando el software GSAS (Larson y Von Dreele, 2000) para la muestra de cemento y para los tres áridos.

4.1.3.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de todos los materiales de partida se obtuvieron usando un espectrómetro Nicolet 6700 de Thermo Scientific (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). En todas las determinaciones se empleó el método del comprimido de KBr, se mezcló 1 mg de muestra con 200 mg de KBr en un mortero de ágata y posteriormente se compactó a vacío en un troquel. Los espectros se obtuvieron a partir de 64 barridos en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . La precisión en longitud de onda es mejor de 0.01 cm^{-1} para cada punto de dato.

4.1.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido por Spin de Ángulo Mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si y ^{27}Al

Los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance-400 (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC) con un campo de 9.4 Tesla, pudiendo caracterizar así las posiciones ocupadas por los átomos de ^{29}Si y ^{27}Al en los precursores y el conglomerante.

Las condiciones de registro para ^{29}Si fueron: frecuencia de resonancia 79.49 MHz, número de adquisiciones de señal por muestra 800, tiempo de relajación de la señal 5s y velocidad de rotación de la muestra 4 KHz.

Las condiciones de registro para ^{27}Al fueron: frecuencia de resonancia 104.2 MHz, número de adquisiciones de señal por muestra 200, tiempo de relajación de la señal 5 s y velocidad de rotación de la muestra 12 KHz.

La señal química obtenida en ambos casos se midió en ppm, tomando como referencia la señal del trimetil-silano (TMS) en el caso de ^{29}Si , y una disolución de tricloruro de aluminio para ^{27}Al .

Tras el registro de los espectros, se llevó a cabo la deconvolución de las curvas mediante el programa informático “dmfit” que permite ajustar las curvas experimentales a las curvas teóricas (Massiot et al., 2002).

4.1.3.4. Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD)

El análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial de los precursores y del conglomerante se realizó en un equipo TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) con doble brazo y cápsulas de platino. Los termogramas se registraron de 25 a 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min, utilizando una atmósfera de nitrógeno en flujo de 100 mL/min.

4.1.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido se realizó para los precursores y para el conglomerante. El estudio microestructural desde un punto de vista morfológico se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo JSM-5400 (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC), con fuente de wolframio acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X de la marca OXFORD LINK-ISIS-EDX. La superficie de la muestra se metalizó con carbón, en un equipo QUORUM 150T ES, para garantizar la conductividad.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan y se discuten los resultados más relevantes obtenidos en la caracterización de los materiales de partida.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES Y EL CONGLOMERANTE

4.2.1.1. Caracterización física de los precursores y del conglomerante

4.2.1.1.1. Granulometría de difracción por rayos láser

La Figura 4.2 muestra la distribución del tamaño de partícula y el porcentaje acumulado en función del tamaño de partícula de la escoria (BFS), la ceniza volante (FA) y el cemento Portland (OPC). Según los resultados obtenidos, todos los materiales analizados presentan una única moda. Además, se observa que el máximo encontrado para la escoria y el cemento se encuentra en torno 20 y 25 μm , mientras que la ceniza volante presenta dicho máximo en torno a 10 μm .

La Tabla 4.1 contiene los resultados de los valores del tamaño de partícula del 10, 50 y 90 % en volumen del conglomerante y los precursores empleados en la presente Tesis Doctoral. Se concluye que al menos el 90% de las partículas presentes en estos materiales exhiben un diámetro inferior a 36 μm . Además, globalmente se observa que, el tamaño de partícula de la ceniza volante (FA) es ligeramente inferior al que presentan BSF y OPC.

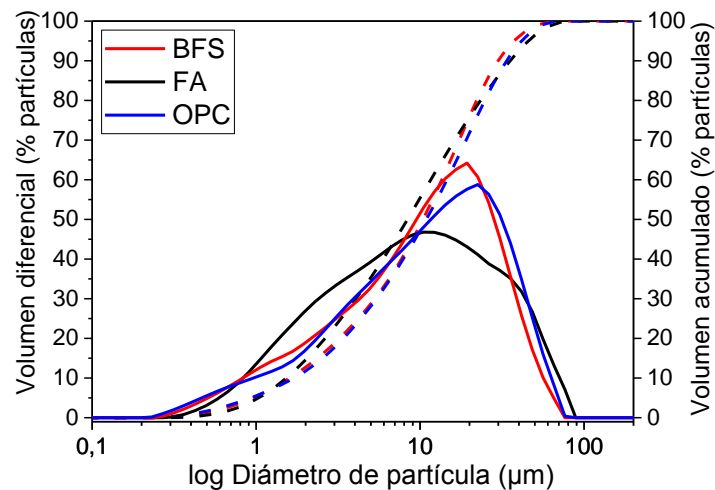


Figura 4.2 Volumen diferencial de partículas (%) y volumen acumulado en función del tamaño de las mismas para las muestras de BFS, FA y OPC.

Tabla 4.1 Distribución de tamaño de partícula de la escoria (BFS), ceniza volante (FA) y cemento (OPC).

	d_{10} : (10% de la muestra con tamaño inferior, μm)	d_{50} : (50% de la muestra con tamaño inferior, μm)	d_{90} : (90% de la muestra con tamaño inferior, μm)
BFS	1.60	10.42	29.81
FA	1.53	8.38	35.34
OPC	1.71	10.91	33.62

4.2.1.1.2. Método de permeabilidad al aire o método Blaine (EN 196-6)

Los resultados de la determinación de la superficie específica Blaine se muestran en la Tabla 4.2. Estos resultados nos permiten determinar que la ceniza volante y el cemento Portland presentan una mayor finura que la escoria vítrea utilizada.

Tabla 4.2 Superficie específica Blaine de la escoria (BFS), de la ceniza volante (FA) y del cemento Portland 52.5R (OPC).

	Blaine (m^2/Kg)
BFS	346
FA	422
OPC	420

4.2.1.2. Caracterización química, mineralógica y microestructural de los precursores y conglomerante

❖ ESCORIA VÍTREA DE HORNO ALTO (BFS)

Los resultados del análisis químico, la pérdida al fuego y el residuo insoluble de la escoria vítrea de horno alto se muestran en la Tabla 4.3. La muestra de BFS analizada en este estudio presenta una composición química basada, mayoritariamente, en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y MgO .

Tabla 4.3 Composición química (% en peso) de la escoria (BFS).

% peso	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F*	R.I*
BFS	38.56	38.73	11.23	8.57	1.09	0.27	1.02	0.56	0.47	0.40	0.06	-1.00	0.0015

* P.F: Pérdida al fuego. * R.I: Residuo insoluble.

Un aspecto clave en la caracterización de BFS es evaluar la reactividad y/o hidraulidad de la escoria. Existen varios indicadores empíricos (índices de basicidad, índices de hidraulicidad, grado de despolimerización, etc.) que se utilizan para correlacionar la composición química y las propiedades técnicas de las muestras de escorias de horno alto (Tänzer et al., 2015).

Así pues, un factor importante que rige la reactividad de las escorias es la basicidad de las mismas. A partir de la composición química de la escoria se establecen diferentes índices de basicidad (p) (ver Ecuaciones 4.2):

$$p1 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad p2 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} \quad p3 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Ecuaciones 4.2

Las escorias básicas (índice de basicidad: $p1 \geq 1$ (Tänzer et al., 2015) ó $p2 > 1$ (Puertas, 1995)) son más reactivas químicamente y, por tanto, más adecuadas para su utilización como precursores. Es sabido que la resistencia de sus productos finales también depende de la basicidad de la escoria. Bajo las mismas condiciones de reacción, la escoria básica desarrolla una resistencia mucho mayor en comparación con una escoria ácida y/o neutra (Wang et al., 1994).

Las escorias de horno alto tienen una capacidad hidráulica latente (finamente molidas y amasadas con agua son capaces de fraguar y endurecer en largos periodos de tiempo). Se puede calcular diferentes índices de hidraulicidad (F) mediante la composición química de la escoria de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 4.3):

$$F1 = 100 - SiO_2 \quad F2 = \frac{100 - SiO_2}{SiO_2} \quad F3 = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad F4 = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3 - 10}{SiO_2 + 10}$$

$$F5 = \frac{CaO + 1.4 MgO + 0.64 Al_2O_3}{SiO_2} \quad F6 = CaO + 0.5 MgO + Al_2O_3 - 2.05 \quad F7 = \frac{6 CaO + 3 Al_2O_3}{7 SiO_2 + 4 MgO}$$

Ecuaciones 4.3

El índice F3 es el más utilizado para predecir la reactividad hidráulica de las escorias (Puertas, 1993). Además, si el contenido de MgO de la escoria no es superior al 18% afecta positivamente a la hidraulicidad.

Otro indicador utilizado para caracterizar las escorias vítreas de horno alto, es el grado de despolimerización (DP) (Duxson y Provis, 2008) que se obtiene aplicando la Ecuación 4.4, donde n es el número de moles. Este parámetro controla en gran medida la reactividad de la escoria, valores altos indican una mayor despolimerización y, por tanto, mayor reactividad. El valor de DP normalmente varía entre 1.3 a 1.5.

$$DP = n(CaO) - 2n(MgO) - n(Al_2O_3) - [n(SO_3) / n(SiO_2)] - 2n(MgO) - 0.5n(Al_2O_3)$$

Ecuación 4.4

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de los diferentes índices de basicidad, hidraulicidad y el grado de despolimerización y se comprueba que la escoria vítrea de horno alto utilizada en la presente Tesis Doctoral es de naturaleza básica ($p_2 > 1$), presentando un valor de DP de 1.07 y un índice de hidraulicidad F3 de 1.51, por lo que es un excelente precursor hidráulico.

Tabla 4.4 Índices de basicidad (p), índices de hidraulicidad (F) y grado de despolimerización (DP) de la escoria (BFS).

	p1	p2	p3	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	DP
BFS	1.00	1.22	0.94	61.27	1.58	1.51	0.99	1.48	52.03	0.87	1.07

A través de método de Hooton y Emery se ha determinado que la escoria vítrea posee un contenido en fase vítrea del 99%, por tanto, se puede concluir que esta escoria es susceptible de ser activada alcalinamente, de acuerdo a la bibliografía (Fernández-Jiménez, 2000; Provis y van Deventer 2009).

En la Figura 4.3 se muestra el difractograma obtenido para la escoria vítrea (BFS). En él se observa un halo amorfo con un máximo en torno a $2\theta = 28^\circ\text{--}32^\circ$, que confirma el elevado contenido en fase vítrea en la escoria. Este halo amorfo coincide con la región en la que aparecen las líneas de difracción de mayor intensidad de la akermanita ($2\theta = 31.14^\circ$, 28.87° y 51.78°) y la gelenita ($2\theta = 31.42^\circ$, 29.1° y 52.09°), que constituyen los componentes cristalinos mayoritarios de las escorias cristalizadas de horno alto (Palacios, 2006; Haha et al., 2012).

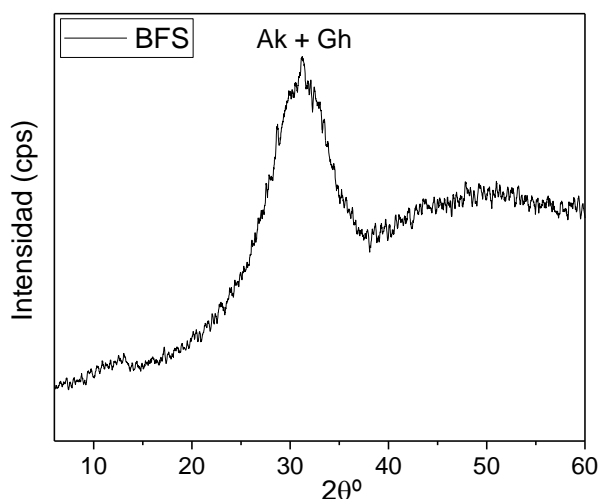


Figura 4.3 Difractograma de rayos X de la escoria anhidra (BFS). Ak = akermanita; Gh = gelenita.

En la Figura 4.4 se presenta el espectro FTIR de la escoria. El espectro IR de la escoria muestra una banda ancha a 964 cm^{-1} característica de las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O correspondientes a los tetraedros de silicato de la escoria anhidra (ν_3 (Si-O)) (Gadsden, 1975), mientras que a 509 cm^{-1} se localiza la vibración de flexión de los tetraedros de silicato ν_4 (O-Si-O) y a 669 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 de la escoria.

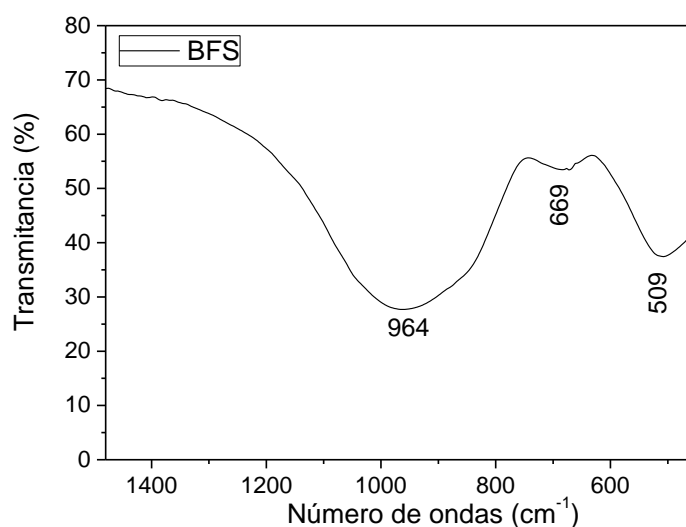


Figura 4.4 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra (BFS).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de resonancia magnética nuclear con ángulo de giro mágico (RMN-MAS) en estado sólido de la escoria. En la Figura 4.5 se exhiben los espectros de ^{29}Si RMN-MAS y de ^{27}Al RMN-MAS de la escoria. El espectro de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra (ver Figura 4.5-a) muestra una única señal ancha con su máximo a -75.7 ppm. Esta señal se asigna a unidades Q^1 (Schilling et al., 1994; Fernández-Jiménez et al., 2003-b; Puertas et al., 2004; Puertas et al., 2011) lo cual indica que la escoria anhidra está constituida, prácticamente en su totalidad, por dímeros de silicatos. Por otro lado, en la deconvolución del espectro de ^{27}Al RMN-MAS de la escoria anhidra (Figura 4.5-b) se observan dos señales a 59.6 ppm y a 33.0 ppm asociadas a la presencia de aluminio (Al) con coordinación tetraédrica y pentaédrica, respectivamente (Fernández-Jiménez et al., 2003-b; Puertas et al., 2004; Puertas et al., 2011).

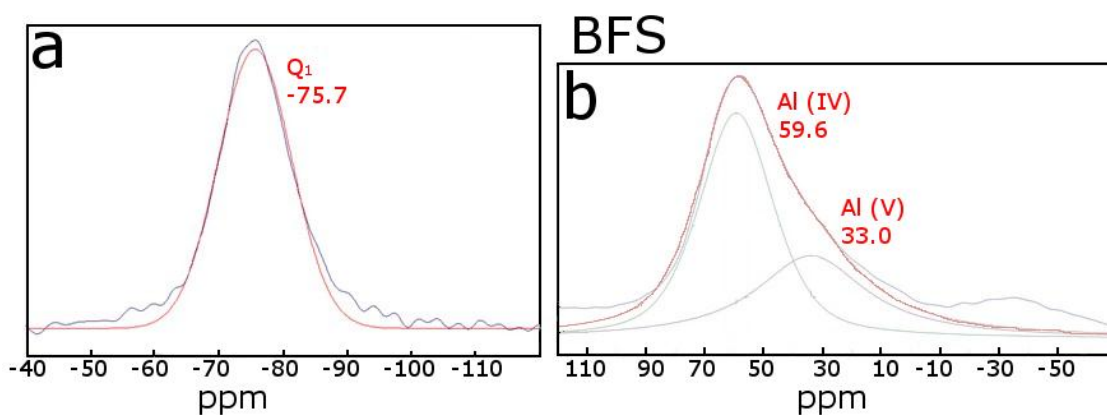


Figura 4.5 Espectros de RMN-MAS de la escoria anhidra (BFS)

(a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.

Las curvas de ATD y TG de la escoria vítrea de alto horno (BFS) se muestran en la Figura 4.6. La curva de ATD de la escoria presenta dos picos exotérmicos de gran intensidad en torno a 858 °C y 956 °C que se asocian a procesos de recristalización de la escoria (Fernández-Jiménez, 2000; Palacios, 2006; Scrivener, 2016; Ramachandra, 2002). En la misma Figura 4.6 se ha presentado la curva de TG, la cual nos indica la pérdida o ganancia de peso de la escoria a medida que aumenta la temperatura. Se ha cuantificado la variación de masa en el intervalo de temperatura de 105-600 °C y se observa que la escoria sufre una pérdida de masa de 0.31% correspondiente con la pérdida de agua por deshidratación. No obstante, en el intervalo entre 600-1000 °C, se aprecia una variación de masa de 0.37% debido a que en este intervalo se producen las pérdidas de peso asociadas a la descarbonatación de carbonatos, que se observan en la curva DTG (1ª derivada del peso respecto a la temperatura) a 642 °C y 660 °C (Ramachandra, 2002). Además, en el intervalo de 750-1000 °C se producen también fenómenos de oxidación de sulfuros a sulfatos provocando, en muchas ocasiones, una ganancia de peso (Fernández-Jiménez, 2000; Palacios, 2006).

La morfología de la escoria anhidra se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y las micrografías se pueden observar en la Figura 4.7. En la Figura 4.7-a se observa que las partículas de escoria anhidra tienen una forma angular, con depósitos de escorias más pequeñas adheridas a su superficie (Figura 4.7-b).

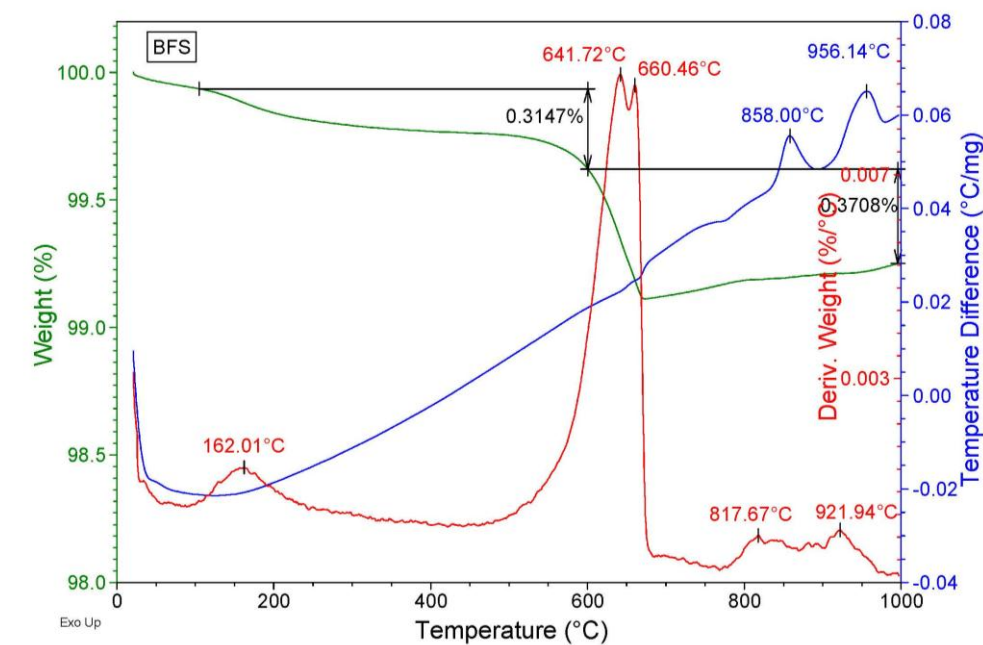


Figura 4.6 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes la escoria (BFS).

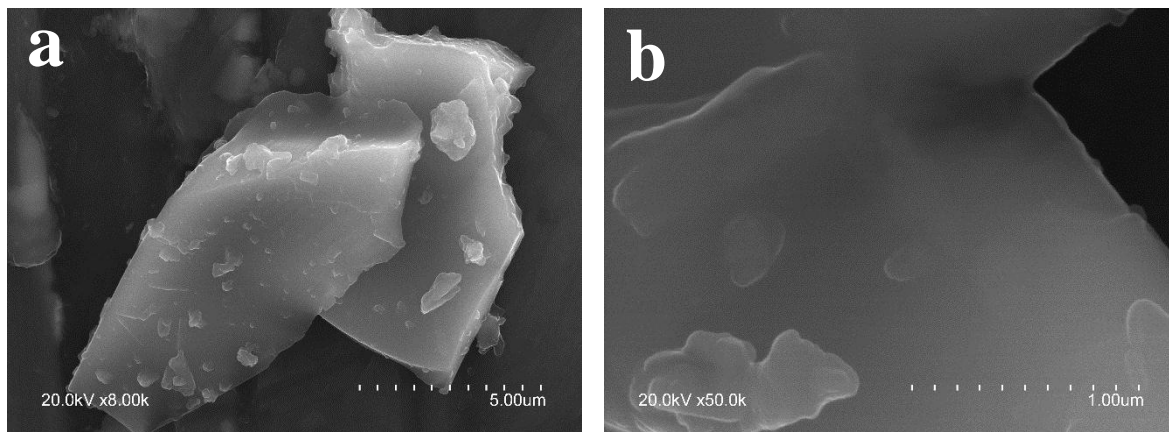


Figura 4.7 Micrografía MEB de la escoria anhidra; (a) 8000 aumentos; (b) 50000 aumentos.

❖ CENIZA VOLANTE (FA)

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados del análisis químico, la pérdida al fuego y el residuo insoluble de la ceniza volante (FA). La ceniza volante es de carácter silicoaluminosa, estando compuesta, principalmente, por SiO_2 y Al_2O_3 con un 44.67% y 24.54%, respectivamente.

Tabla 4.5 Composición química (% en peso) de la ceniza volante (FA).

% peso	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	MnO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	P.F*	R.I*
FA	3.88	44.67	24.54	1.88	6.85	0.09	1.83	0.75	3.16	1.04	0.49	10.72	0.13

* P.F: Pérdida al fuego. * R.I: Residuo insoluble.

El contenido en fase vítrea determinado para las cenizas volantes ha sido del 87.75 %, mientras que el resultado obtenido para la sílice reactiva es del 39 %. El contenido en Al_2O_3 reactivo es del 16.93 % (ver Tabla 4.6). Además, debido a que el contenido de CaO es inferior al 10% (Tabla 4.3) podemos determinar que la ceniza volante utilizada es de tipo F según la norma ASTM C618-08.

Tabla 4.6 SiO_2 y Al_2O_3 reactivo contenido en la ceniza volante (FA).

% peso	Contenido fase vítrea (%)*	SiO_2 reactivo (%)**	Al_2O_3 Reactivo (%)*	$\text{SiO}_2^{**} + \text{Al}_2\text{O}_3^*$ reactivo (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
FA	87.75	39.00	16.93	55.93	1.82

*Determinado por ataque de HF 1%

**Determinado por UNE 80-225-93

El análisis mineralógico de la ceniza volante se muestra en la Figura 4.8. El difractograma muestra que la ceniza volante contiene un elevado contenido en fase vítrea, debido al halo existente entre $2\theta=20^\circ$ y 35° (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003-a). Además, se identifican líneas de difracción que indican la presencia de algunas fases cristalinas como cuarzo (Q; $2\theta=20.87^\circ$ y 26.64°), hematita (H; $2\theta=33.15^\circ$ y 35.61°), mullita (Mu; $2\theta=19.42^\circ$, 25.98° y 33.25°) y magnetita (M; $2\theta=30.10^\circ$).

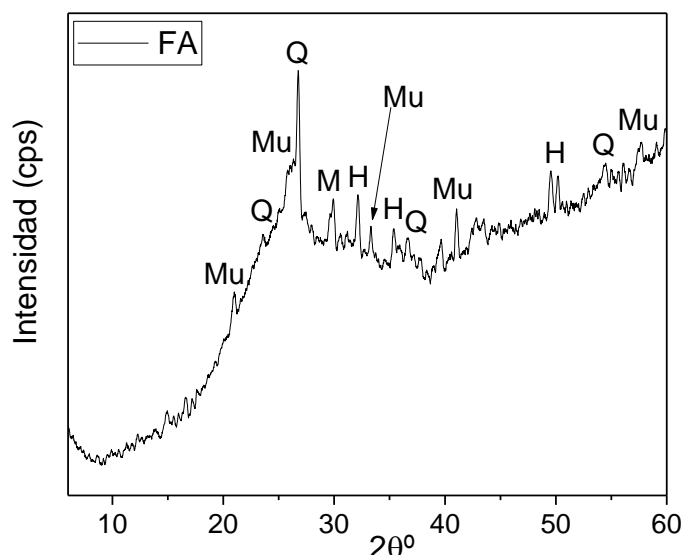


Figura 4.8 Difractograma de rayos X de la ceniza volante (FA). Mu = mullita; Q = cuarzo; M = magnetita; H = hematita.

El espectro infrarrojo de ceniza volante, que se muestra en la Figura 4.9, presenta una banda ancha centrada a 1060 cm^{-1} debida a las vibraciones de tensión asimétricas ν_3 de los enlaces tipo Si-O-Si y Al-O-Al (Gadsden, 1975; Torres-Carrasco, 2015; Vargas, 2015). A 1150 cm^{-1} aparece un hombro que se asocia a las vibraciones Si-O del cuarzo y a las vibraciones T-O de la mullita (Fernández-Jiménez y Palomo, 2005). Las bandas de vibración de los enlaces Si-O características del cuarzo se muestran a 776 y 660 cm^{-1} . Se observa a 600 cm^{-1} la banda de vibración correspondiente a la mullita (Fernández-Jiménez y Palomo, 2005). La banda de vibración a 459 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación en el plano ν_4 de los enlaces O-Si-O.

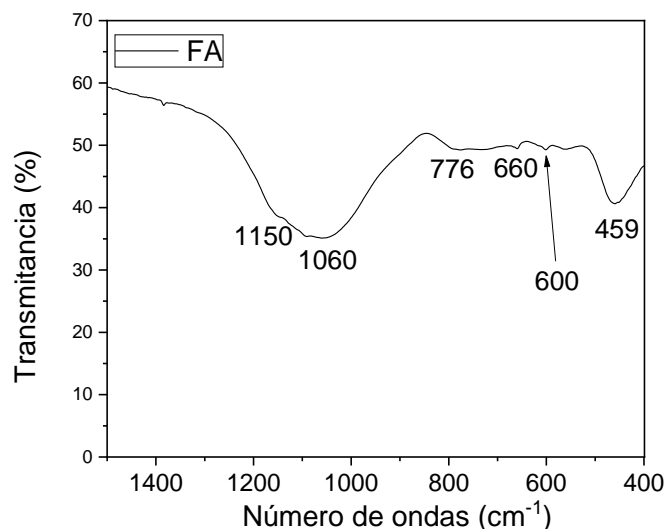


Figura 4.9 Espectro de FTIR correspondiente a la ceniza volante anhidra (FA).

En la Figura 4.10-a se muestra el espectro de ^{29}Si RMN-MAS de la ceniza volante anhidra. Se observa un perfil ancho y poco definido, consecuencia de la heterogeneidad de los entornos de los átomos de silíceo en la ceniza volante. Mediante la deconvolución del espectro se revelan nueve señales. La señal centrada en -90.3 ppm se asocia a las unidades de silicio Q^3 (3Al) de la mullita presente en la ceniza volante. Las señales a menores desplazamientos, -112.4 y -118.9 ppm se asocian a la presencia de diferentes formas cristalinas de la sílice (señales Q^4 (0Al)) (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003-a; Criado et al., 2016). Las señales detectadas a -78.3, -83.8, -95.0, -99.7, -104.6 y -108.4 ppm se atribuyen a la fase vítrea que forma parte del material (Fernández-Jiménez et al., 2006). El espectro de ^{27}Al RMN-MAS de la ceniza volante (ver Figura 4.10-b) presenta dos señales, una señal centrada a 51.1 ppm asociado con aluminio tetraédrico (Al (IV)) y una segunda señal más pequeña situada a 5.0 ppm que se atribuye al aluminio coordinado octaédricamente (Al (VI)) correspondiente a la mullita (Fernández-Jiménez y Palomo, 2003-a; Fernández-Jiménez et al., 2006; Criado et al., 2016).

La Figura 4.11 muestra la curva de ATD de la ceniza volante. En ella se observa un pico endotérmico a 91 °C que se debe a la deshidratación por la pérdida de las moléculas de agua. La pérdida de masa total es del 2.47% y ocurre en dos etapas. Una primera etapa desde 105 °C hasta 600 °C con una pérdida de masa del 0.37% debida a la deshidratación y una segunda etapa entre 600-1000 °C (2.1%) correspondiente a la descomposición de impurezas de carbón y carbonatos. En la curva DTG (1ª derivada del peso respecto a la temperatura) se pueden observar tres picos exotérmicos. El primer pico, a 85 °C, se debe a la pérdida de moléculas de H_2O . El segundo pico exotérmico de la curva de DTG (632 °C) y el tercer pico situado a 880 °C están asociados a la descarbonatación.

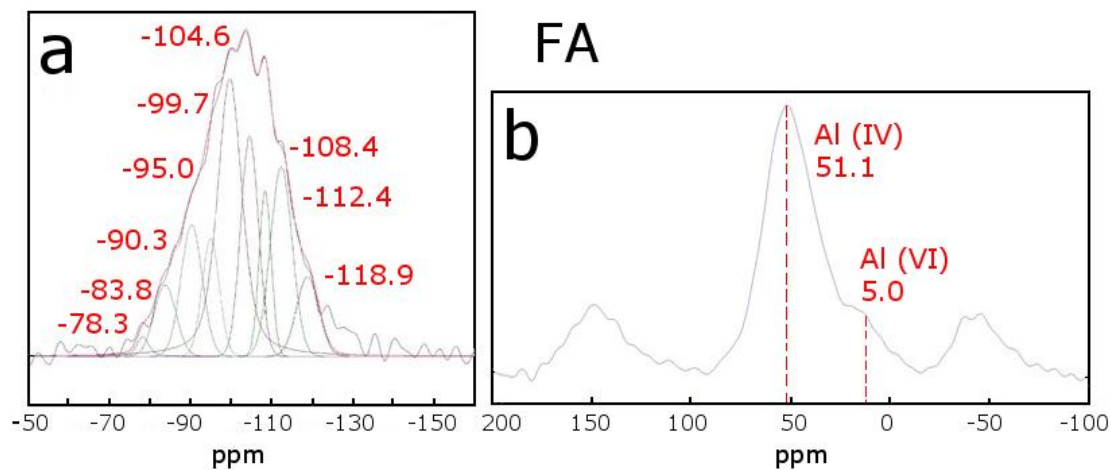


Figura 4.10 Espectros de RMN- MAS de la ceniza volante (FA) (a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.

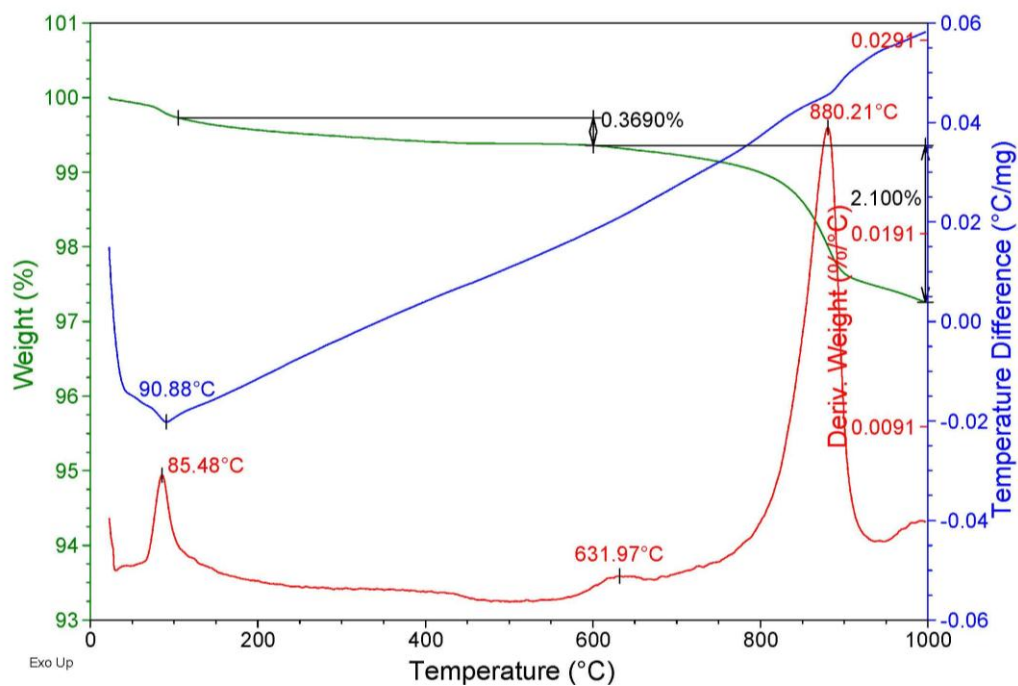


Figura 4.11 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes a la ceniza volante (FA).

Las micrografías obtenidas por SEM de la ceniza volante anhidra se muestran en la Figura 4.12. La ceniza volante estudiada presenta partículas esféricas (ver Figura 4.12-a), típicas cenosferas de FA, de diversos tamaños con una superficie rugosa (ver Figura 4.12-b).

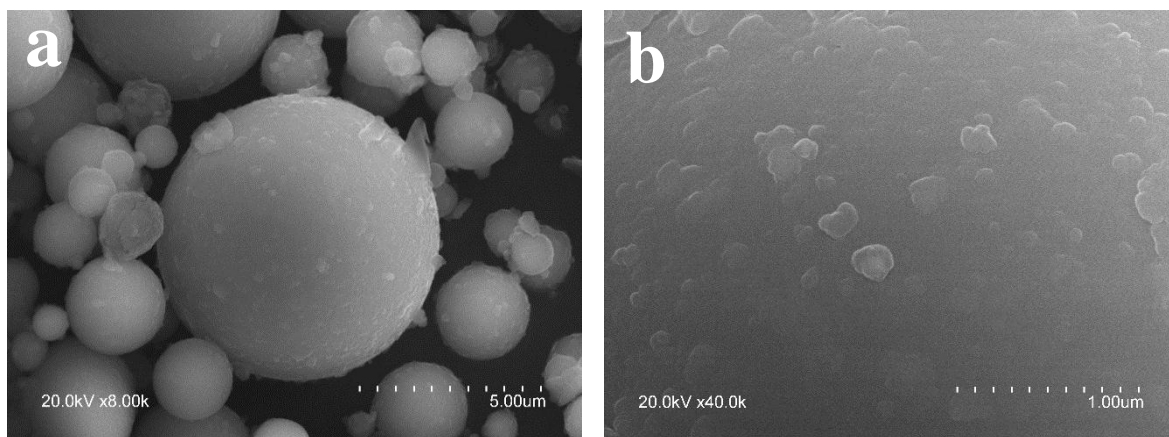


Figura 4.12 Micrografía SEM de la ceniza volante anhidra; (a) 8000 aumentos; (b) 40000 aumentos.

❖ CEMENTO PORTLAND (OPC)

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados del análisis químico, la pérdida al fuego y el residuo insoluble del cemento Portland (OPC) utilizado en la presente Tesis Doctoral. El OPC presenta una composición química basada, mayoritariamente, en CaO (59.01%), SiO₂ (21.69%), Al₂O₃ (5.88%) y SO₃ (4.15%). La pérdida al fuego tiene un valor de 2.75%.

Tabla 4.7 Composición química (% en peso) del cemento (OPC).

% peso	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F*	R.I*
OPC	59.01	21.69	5.88	1.56	2.55	0.03	4.15	0.79	1.24	0.13	0.12	2.75	0.0070

* P.F: Pérdida al fuego. * R.I: Residuo insoluble.

El difractograma del cemento Portland anhidro se presenta en la Figura 4.13 y muestra las reflexiones características de las siguientes fases cristalinas: alita (C₃S ó A; 2θ= 32.07°, 34.29° y 41.14°), belita (C₂S ó B; 2θ= 32.07°, 32.62° y 32.99°), aluminato tricálcico (C₃A ó CA; 2θ= 33.15°, 47.63° y 59.25°), alumino ferrito tetracálcico o fase ferrítica (C₄AF ó F; 2θ= 12.20°, 33.88° y 50.25°), caliza (CaCO₃; 2θ= 23.06°, 29.37°, 31.31° y 36.02°) y yeso (CaSO₄·(H₂O)₂ ó G; 2θ= 11.59°, 20.72° y 29.11°).

Asimismo, se realizó el análisis cuantitativo al OPC, aplicando el método de Rietveld (ver Figura 4.14). Los resultados obtenidos indican que el 64.3% corresponde a la fase alita (C_3S), el 16.5% a la fase belita (C_2S), el 9% concierne al aluminato tricálcico (C_3A), el 5.5% corresponde a la fase ferrítica (C_4AF), el 1.8% se atribuye al yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y el 1.9% corresponde a la caliza ($CaCO_3$). El valor de Rwp (weighted profile R-factor) del análisis cuantitativo es de 0.0357, lo que indica que el error en la determinación cuantitativa de fases es de un 3.57%, error muy pequeño.

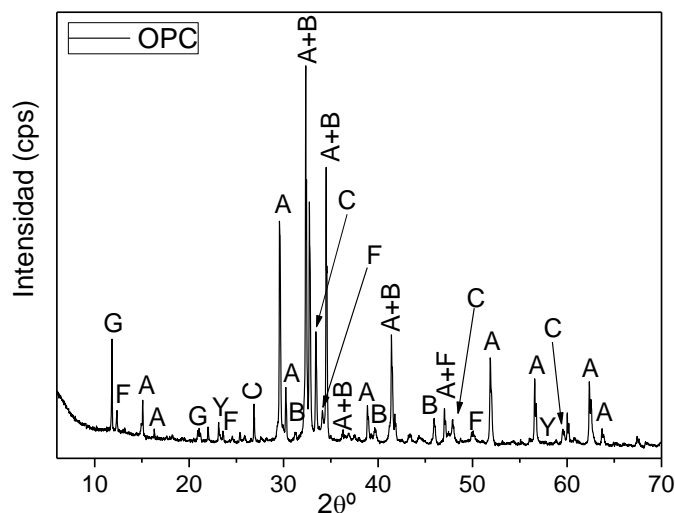


Figura 4.13 Difractogramas del cemento Portland (OPC); G = yeso; A = C_3S ; B = C_2S ; F = C_4AF ; C = C_3A ; Y = calcita.

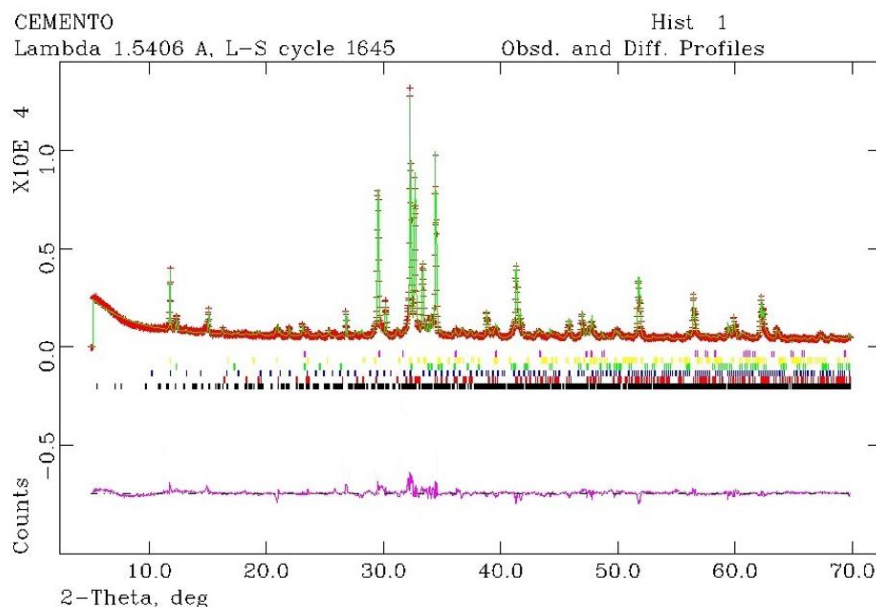


Figura 4.14 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma de la muestra de cemento 52.5R; Negro= C_3S ; Rojo = C_2S ; Azul= C_4AF ; Verde = C_3A ; Amarillo= calcita; Rosa = yeso. Rwp=0.0357

El análisis microestructural del cemento Portland anhidro, a través de FTIR (ver Figura 4.15), muestra una banda ancha a 1428 cm^{-1} correspondiente a la banda de vibración de tensión asimétrica ν_3 asociada a los carbonatos (CO_3^{2-}) de la caliza (Vázquez, 1971). La vibración de tensión asimétrica ν_3 debida a los grupos sulfato (SO_4^{2-}) del yeso incorporado junto al clínker se identifican en 1151 y 1116 cm^{-1} (Vázquez, 1971). Se observan dos bandas a 925 y 878 cm^{-1} asignadas a la vibración de tensión asimétrica ν_3 y simétrica ν_1 de los enlaces Si-O de los grupos SiO_4 , respectivamente y debidos a las fases alita y belita. Las bandas observadas a 600 , 661 y 714 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión asimétrica ($\nu_1\text{ AlO}_4^{3-}$) de los enlaces Al-O de las fases C_3A , mientras que la banda a 521 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación de los tetraedros de silicato ν_4 de los enlaces O-Si-O de las fases alita y belita. La pequeña banda en torno a $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos AlO_6 octaédricos del C_3A (Fernández-Carrasco et al., 2012).

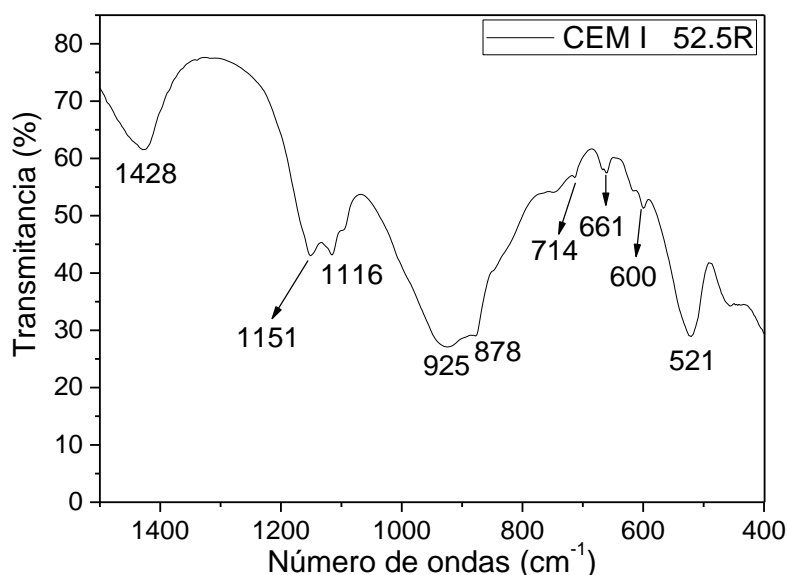


Figura 4.15 Espectros de FTIR correspondientes al cemento Portland CEM I 52.5R.

En la Figura 4.16 se presentan los espectros de RMN-MAS del cemento anhidro. En el espectro de ^{29}Si RMN-MAS (ver Figura 4.16-a) del OPC se observa una señal estrecha alrededor de -71.8 ppm correspondiente al Si tetraédricamente coordinado formando monómeros (Q_0) presentes en las fases alita y belita que lo componen (Andersen et al., 2004; Brunet et al., 2010; Cong and Kirkpatrick, 1993; Poulsen et al., 2009). Hay que señalar que en la deconvolución del espectro de ^{29}Si RMN-MAS, la fase C_3S presenta 9 picos (-69.3 , -72.0 , -73.0 , -73.8 , -74.2 , -74.8 , -79.2 , -82.3 y 85.3 ppm) (Goñi et al., 2010) y la fase C_2S presenta una única posición a -71.3 ppm . El espectro de ^{27}Al RMN-MAS del cemento anhidro (Figura 4.16-b) exhibe tres señales: las señales alrededor de 79.8 y 61.3 ppm se asignan al Al

tetraédrico de las fases C_3A y C_4AF y al aluminio contenido en disolución sólida en la alita (C_3S) (Andersen et al., 2004; Cong and Kirkpatrick, 1993; Skibsted et al., 1993), la señal a 6.4 ppm correspondiente al aluminio octaédrico presente en la fase C_4AF (Cong y Kirkpatrick, 1993).

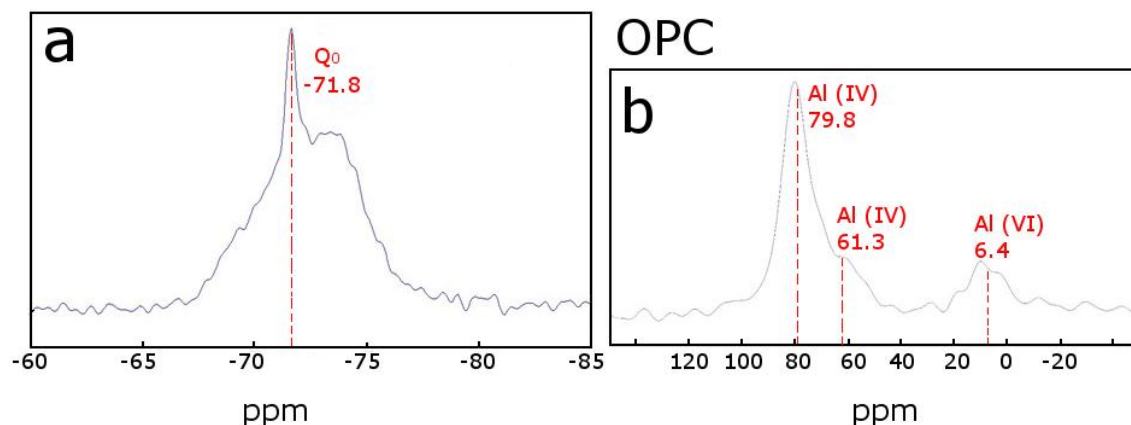


Figura 4.16 Espectros de RMN-MAS del cemento Portland (OPC) (a) Espectros de ^{29}Si RMN-MAS; (b) Espectros de ^{27}Al RMN-MAS.

La Figura 4.17 muestra el ATD del cemento anhidro. En ella se observa un pico endotérmico a 112 °C que corresponde a la deshidratación del yeso y un pico endotérmico a 714 °C que concierne a la descarbonatación de los carbonatos del cemento (CaCO_3). Además, mediante el análisis de la curva de DTG observamos un pico a 421 °C que se atribuyen a la deshidroxilación de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Lothenbach, et al., 2016). La curva de TG del OPC anhidro muestra una pérdida de masa de 1.7% entre 105 °C y 600 °C correspondiente a la pérdida de agua por deshidratación del cemento y por la deshidroxilación de la portlandita, ya que el cemento se encuentra ligeramente meteorizado. En el rango de temperatura comprendido entre 600-1000 °C, la pérdida de masa es de 3.5% y se atribuye a la descomposición de los carbonatos (caliza) presente en el cemento anhidro.

La Figura 4.18 muestra las micrografías obtenidas por SEM del cemento Portland anhidro. En esta figura se puede ver como las partículas de cemento presentan una forma heterogénea, como se puede observar en la Figura 4.18-a, siendo unas partículas alargadas y otras rectangulares, sin embargo, todas las partículas de OPC presentan una superficie rugosa (ver Figura 4.18-b).

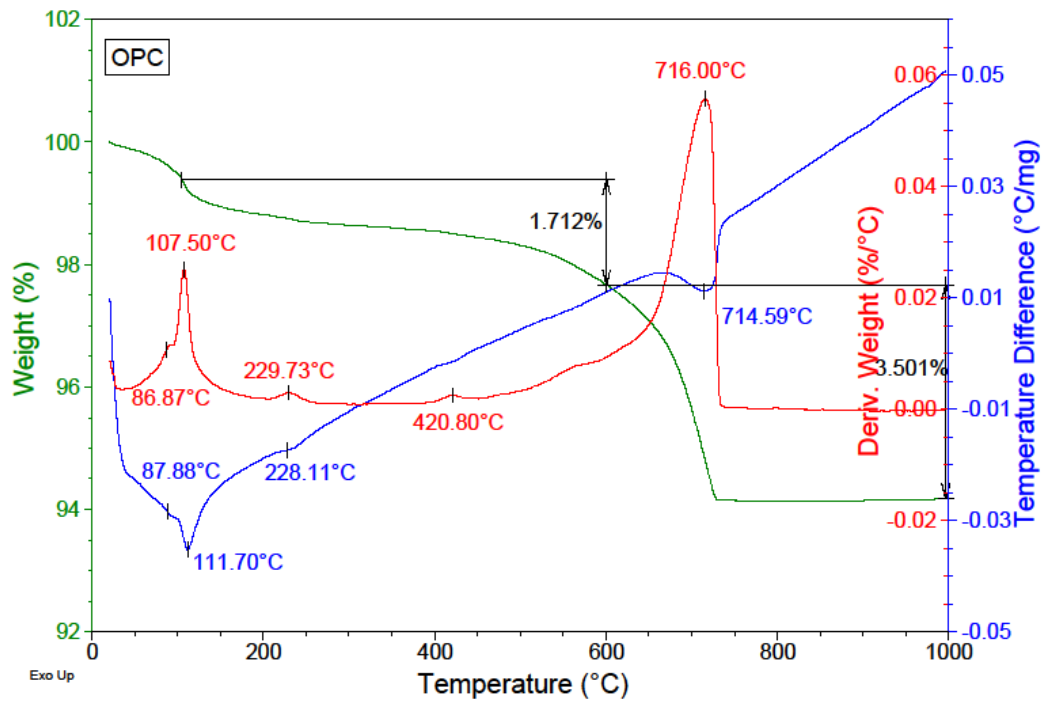


Figura 4.17 Representación de la curva de ATD (azul), la curva de TG (verde) y la curva de DTG (roja) correspondientes al cemento Portland (OPC).

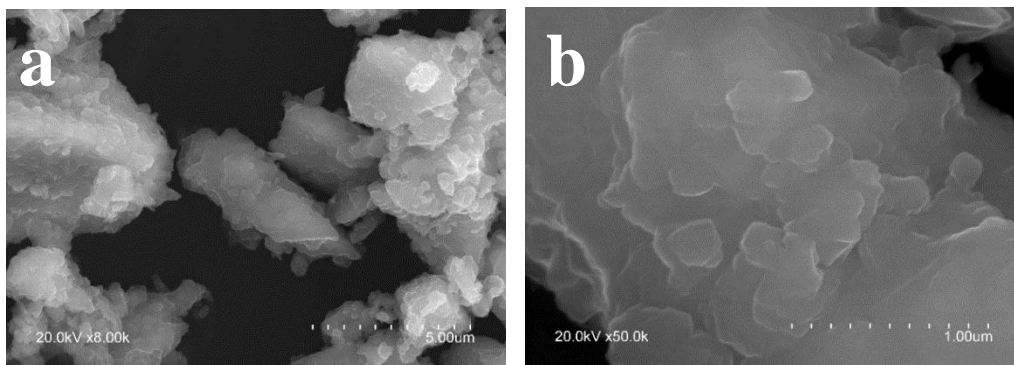


Figura 4.18 Micrografía SEM del cemento anhidro; (a) 8000 aumentos; (b) 50000 aumentos.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁRIDOS

En este apartado se expone y discuten los resultados de caracterización de los tres áridos utilizados para realizar los morteros: un árido silíceo (S) (EN 196-1), un árido calizo (C) y un árido reciclado (R) procedentes de residuos de construcción y demolición.

4.2.2.1. Caracterización física de los áridos

4.2.2.1.1. Granulometría por tamizado diferencial

En la Figura 4.19 y en la Tabla 4.8 se muestran los resultados de la granulometría inicial mediante tamizado diferencial para los áridos caracterizados y se puede observar la disparidad existente en la distribución granulométrica de cada árido, siendo el árido calizo el que retiene mayor porcentaje de partículas comprendidas entre 4 y 3.15 mm y además posee muchas partículas con tamaño inferior a 45 μm . El árido R tiene mayor porcentaje de partículas comprendidas entre 2 y 1 mm que los áridos S y C. Debido a que el árido silíceo está conforme a la norma EN 196-1, este posee una amplia y equilibrada distribución granulométrica adecuada para realiza morteros.

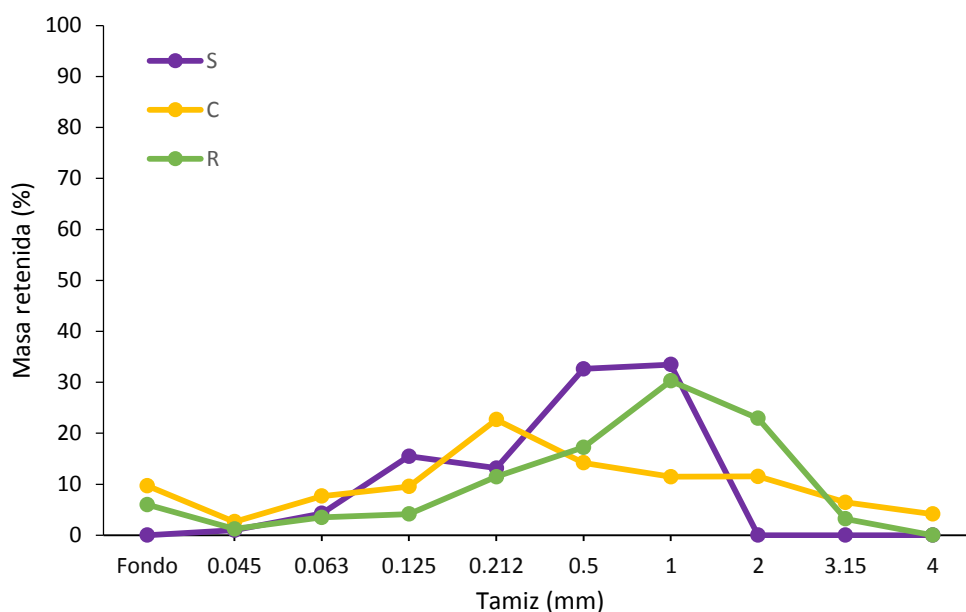


Figura 4.19 Distribución inicial del tamaño de partícula de los áridos: Silíceo (S); Calizo (C); Reciclado (R).

Tabla 4.8 Granulometría inicial del árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado hormigón (R).

<i>Tamiz (mm)</i>	<i>Masa retenida (%)</i>		
	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>R</i>
4.000	0	4.16	0
3.150	0	6.43	3.21
2.000	0	11.53	22.92
1.000	33.47	11.45	30.29
0.500	32.64	14.20	17.23
0.212	13.17	22.67	11.46
0.125	15.48	9.56	4.16
0.063	4.27	7.67	3.50
0.045	0.97	2.64	1.24
< 0.045	0	9.69	5.99

4.2.2.1.2. Humedad, absorción de agua y densidad de los áridos

En la Tabla 4.9 se muestran los valores de humedad, adsorción de agua y densidad de los áridos. En ella se observa que, la densidad de los áridos reciclados es inferior a la densidad de los áridos silíceo y calizo, mientras que la absorción de agua del árido reciclado es superior a los áridos naturales (silíceo y calizo). El principal motivo de estos resultados es la presencia de mortero adherido a las partículas de árido reciclado (Martín-Morales et al. 2011) y, como es sabido, el mortero adherido es un material poroso con una densidad inferior al de los áridos naturales.

Tabla 4.9 Humedad, absorción de agua, densidad de los áridos: árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado hormigón (R).

Árido	Humedad (%)	Absorción de agua (%)	Densidad (g/ml)
S	0.07	0.08	2.64
C	0.05	0.23	2.68
R	0.10	7.10	2.21

4.2.2.1.3. Caracterización morfológica de los áridos

En la Figura 4.20 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica, de la fracción granulométrica de 1 mm, de los tres áridos utilizados en la preparación de los morteros. Mediante el análisis de las imágenes se ha determinado la forma general de las partículas de cada árido. En primer lugar, se observa que las partículas de árido silíceo son redondeadas y tienen una superficie lisa, mientras que las partículas del árido calizo y árido reciclado presentan una forma más angular y la superficie es más rugosa.

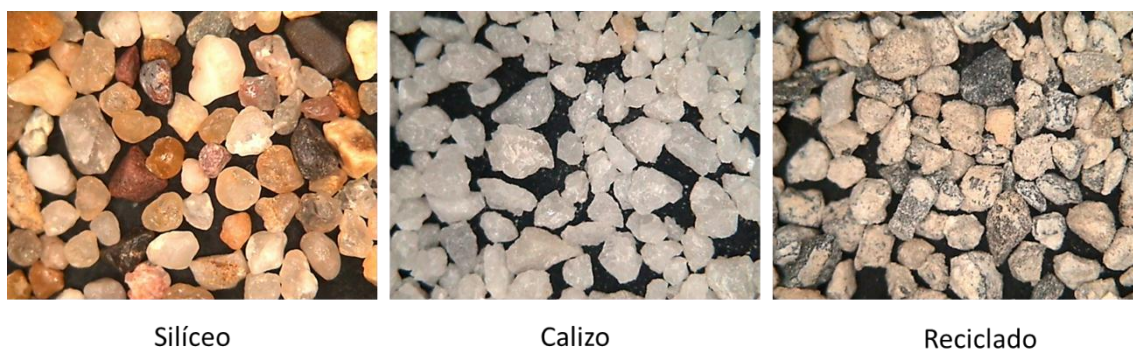


Figura 4.20 Imágenes de los tres áridos analizados. Fracción granulométrica de 1 mm.

En la Tabla 4.10 se muestran los valores medios de f-aspecto, f-esfericidad y f-convexidad, obtenidos del análisis de las partículas de cada árido, y, se puede concluir que las partículas del árido silíceo tienen un aspecto circular, tienden a la esfericidad y son redondeadas y con superficie lisa. Por el contrario, las partículas del árido calizo poseen un aspecto cúbico y son muy angulares, mientras que las partículas del árido reciclado tienen un aspecto alargado y son menos angulares que las partículas de árido calizo. El contorno de las partículas de árido silíceo, calizo y reciclado se muestra en la Figura 4.21.

Tabla 4.10 Forma de las partículas de diferentes áridos expresados como f-aspecto, f-esfericidad y f-convexidad.

Árido	f-aspecto	f-esfericidad	f-convexidad
S	0.79	0.82	1.22
C	0.61	0.72	3.51
R	0.48	0.63	1.83

Partícula de árido silíceo



Partículas de árido calizo



Partículas de árido reciclado

**Figura 4.21** Contorno de las partículas de los áridos analizados.

4.2.2.2. Caracterización química y mineralógica de los áridos

La composición química de los diferentes áridos se observa en la Tabla 4.11. El árido silíceo contiene un 96.80% en peso de SiO_2 , mientras que los óxidos mayoritarios del árido denominado calizo son CaO y MgO (30.93% y 22.50%, respectivamente). Por otra parte, el árido reciclado de hormigón posee mayoritariamente en su composición un 31.10% de CaO , 16.70% de MgO y 6.10% de SiO_2 . Además, se observa que la pérdida por calcinación es considerablemente mayor en el árido calizo y en el árido reciclado que en el árido silíceo. Esto puede ser debido a la posible presencia de carbonatos de calcio.

Tabla 4.11 Composición química (% en peso) del árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado (R).

% peso	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P.F*
S	0.10	96.80	1.51	-	0.43	-	-	0.55	-	0.61
C	30.93	0.49	-	22.50	0.09	0.01	0.02	-	-	45.96
R	31.10	6.10	1.70	16.70	0.70	-	0.70	0.30	0.09	42.60

* P.F: Pérdida al fuego

Los áridos se caracterizaron mineralógicamente mediante DRX y en la Figura 4.22 se presentan los difractogramas de los dichos áridos. Como se puede observar, los áridos presentan un alto orden estructural y tienen una estructura cristalina bien definida. El difractograma correspondiente al árido silíceo (ver Figura 4.22-a) está compuesto principalmente por cuarzo (SiO_2 ; $2\theta = 20.87^\circ, 26.64^\circ, 36.56^\circ, 42.45^\circ, 45.80^\circ, 50.64^\circ, 55.33^\circ$). El difractograma del árido calizo (Figura 4.22-b) muestra que este árido está compuesto únicamente de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; $2\theta = 22.05^\circ, 24.07^\circ, 30.97^\circ, 33.56^\circ, 35.34^\circ, 37.38^\circ, 41.16^\circ, 44.98^\circ, 49.30^\circ, 50.56^\circ, 51.11^\circ, 52.38^\circ$ y 58.94°). El análisis mineralógico del árido reciclado de hormigón a través de DRX (Figura 4.22-c), muestra que contiene dolomita, calcita (CaCO_3 ; $2\theta = 23.06^\circ, 29.37^\circ, 31.31^\circ, 36.02^\circ, 39.43^\circ, 43.19^\circ, 47.13^\circ, 48.45^\circ, 56.62^\circ$ y 57.46°), cuarzo y moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; $2\theta = 8.84^\circ, 17.74^\circ$ y 27.97°). También se realizó un análisis cuantitativo a

todas las muestras de los áridos analizados a través del método de Rietveld (ver Tabla 4.12 y Figuras 4.23- 4.25), observándose que el árido S está compuesto mayoritariamente por cuarzo (SiO_2) con un 98.3% y una pequeña proporción (1.7%) de microclina (KAlSi_3O_8), el árido C es un árido calizo, de naturaleza 100% dolomítica y el árido R posee un 79.9% de dolomita, 16.1% de calcita, 2.7% de cuarzo y una pequeña cantidad de moscovita. Estos resultados confirman los altos valores de pérdidas por calcinación observados tanto en el árido calizo como en el árido reciclado, debido a la presencia de carbonatos de calcio y de magnesio.

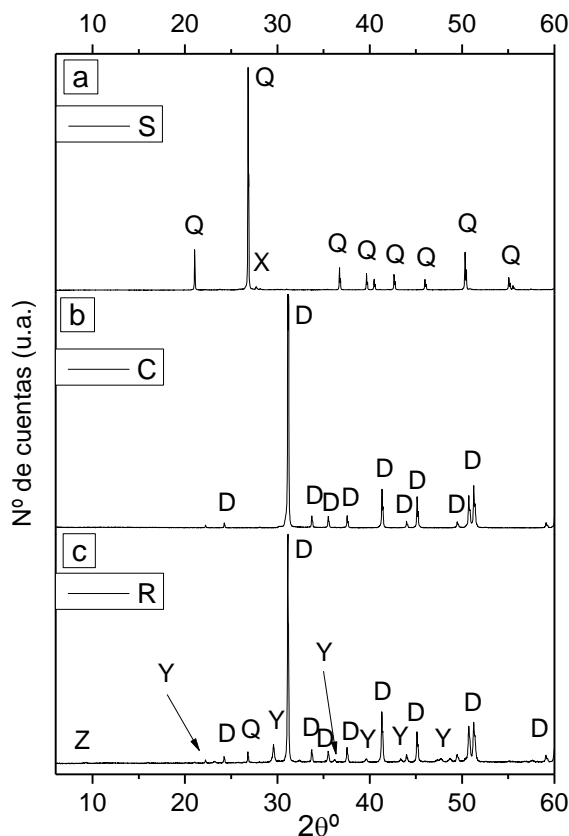


Figura 4.22 Difractogramas de los áridos: (a) Silíceo (S); (b) Calizo (C); (c) Reciclado (R).

Q = cuarzo; X = microclina; D= dolomita; Z=Moscovita; Y = calcita.

Tabla 4.12 Composición mineralógica cuantitativa de los áridos (% en peso).

% peso	S	C	R
Cuarzo	98.3	-	2.7
Microclina	1.7	-	-
Calcita	-	-	16.1
Dolomita	-	100	79.9
Moscovita	-	-	1.3

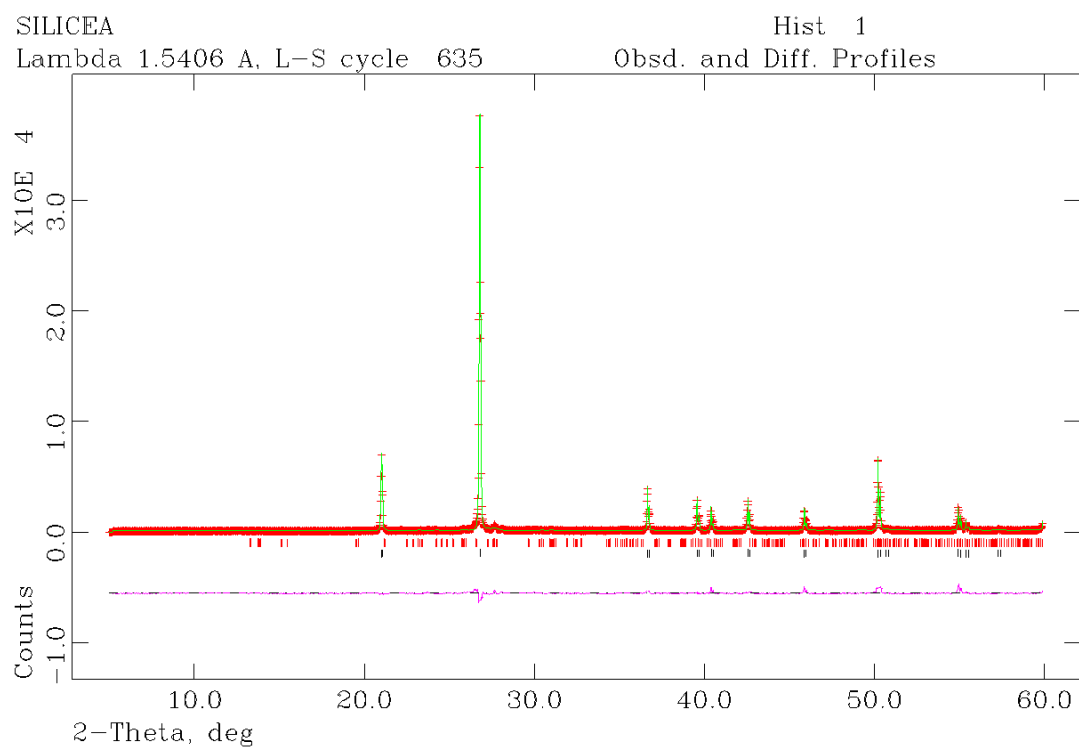


Figura 4.23 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido silíceo (S);
Rojo= Cuarzo; Negro= Microclina. Rwp= 0.0237.

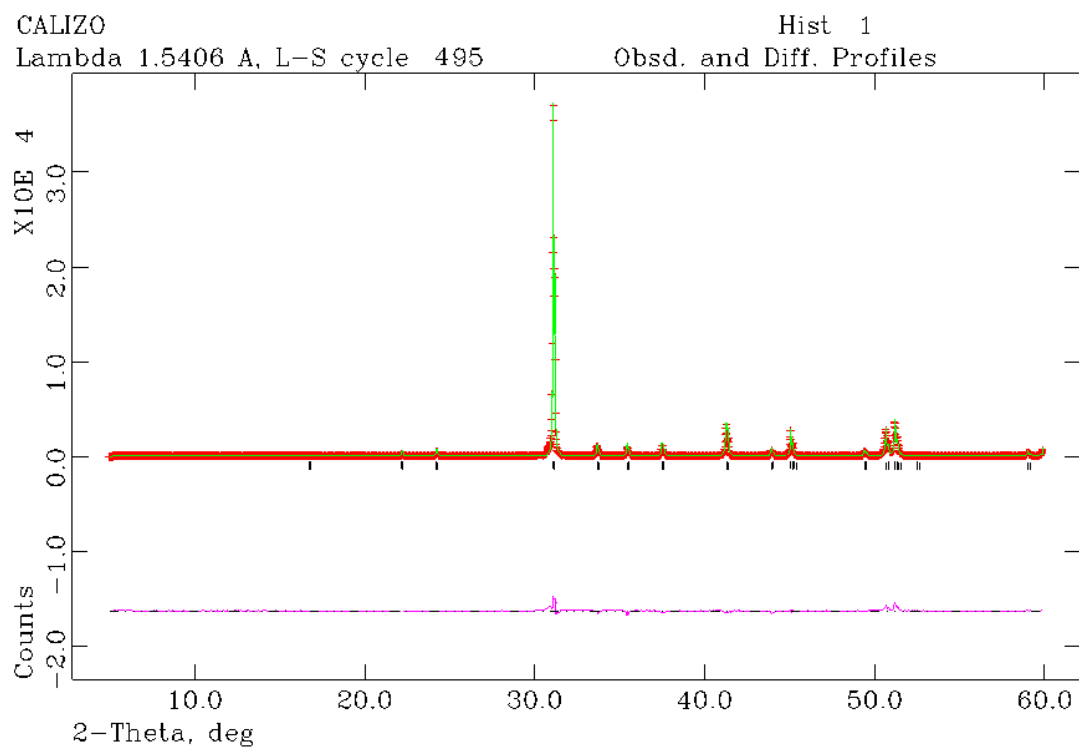


Figura 4.24 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido calizo (C);
Negro= Dolomita. Rwp= 0.0253.

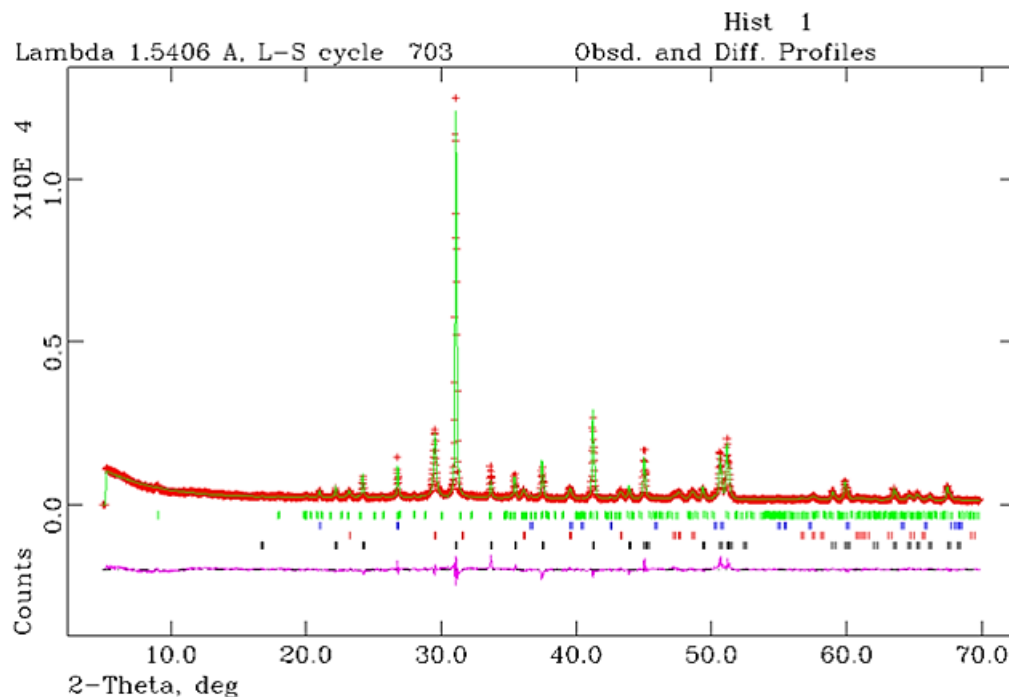


Figura 4.25 Ajuste mediante el método Rietveld del difractograma del árido reciclado (R); Negro= Dolomita; Rojo= Calcita; Azul= Moscovita; Verde= Cuarzo. Rwp= 0.0286.

En lo referente a los resultados obtenidos mediante FTIR de los áridos (ver Figura 4.26) se puede observar una banda común en todos los espectros en torno a 1630 cm^{-1} que corresponde con la vibración de deformación $\delta\text{ H-O-H}$ del H_2O .

El espectro FTIR del árido S (ver Figura 4.26-a) exhibe bandas alrededor de 1165 , 1083 y 1005 cm^{-1} inducidas por las vibraciones asimétricas de Si-O en cuarzo. También se observan las bandas situadas a una frecuencia de 797 y 778 cm^{-1} características de la vibración de los enlaces Si-O del cuarzo (Van der Marel y Beutelspacher, 1976), que componen el doblete característico del SiO_2 , que se aprecia con total claridad. A 513 cm^{-1} aparece la vibración de deformación de los tetraedros silicato y a 669 cm^{-1} se encuentra la banda de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 presentes en la microclina. Las bandas en torno a 694 y 460 cm^{-1} son características de la vibración de los enlaces Si-O del cuarzo (Van der Marel y Beutelspacher, 1976). La banda a 940 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del enlace Al-O de la microclina (Lancellotti et al., 2015; Alonso et al., 2017).

El espectro FTIR del árido C (Figura 4.26-b) y árido R (Figura 4.26-c) muestran bandas comunes: hacia 1436 y 881-878 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión ν_3 y de deformación ν_2 de los grupos C-O de la dolomita y de la calcita; a 729 cm^{-1} se encuentra la banda debida a vibraciones de deformación en el plano ν_4 C-O (CO_3^{-2}) de la dolomita (Stuart, 2004) y a 1823 cm^{-1} presentan una banda del mismo compuesto. (Nikita y Chervonnyi, 2013)

El espectro infrarrojo del árido R (Figura 4.26-c) presenta una banda hacia 1003 cm^{-1} en la zona de vibración de tensión de enlaces Si-O-Al que se corresponde con la banda de vibración de la moscovita (Chen et al., 2015), además presenta dos bandas de vibración a 729 y 667 cm^{-1} , en ambos casos se corresponde con las vibraciones asimétricas Al-O de los grupos AlO_4 presentes en la moscovita (Van der Marel y Beutelspacher, 1976).

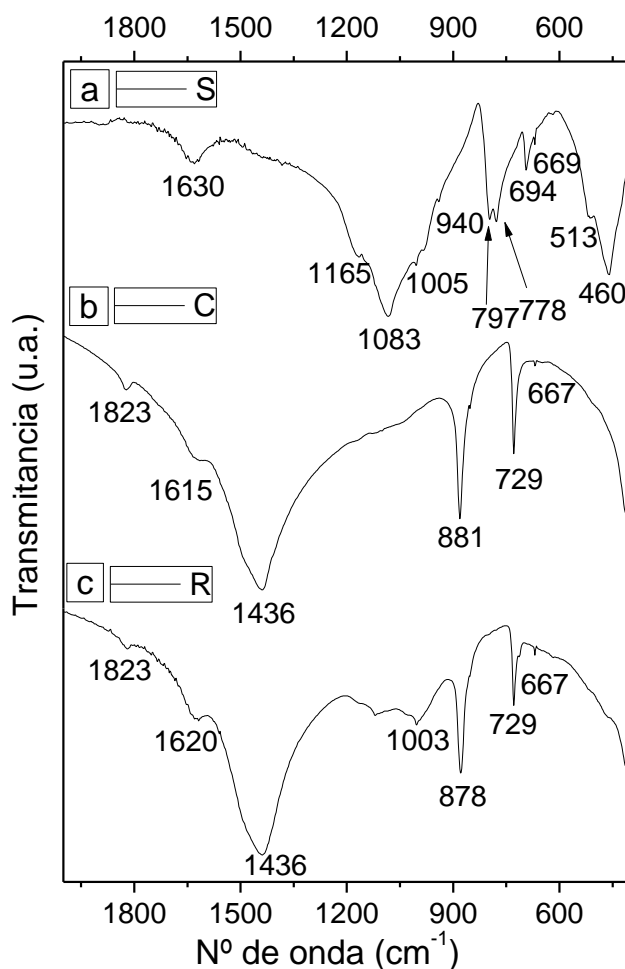


Figura 4.26 Espectros de FTIR correspondientes a los áridos: (a) Silíceo (S); (b) Calizo (C); (c) Reciclado (R).

Los principales resultados obtenidos de la caracterización de los precursores y el conglomerante se muestran a continuación:

- La escoria vítrea de horno alto (BFS) está compuesta, fundamentalmente, por SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y MgO . La muestra BFS presenta naturaleza básica, con un 99% de fase vítrea corroborado por el halo amorfo visible en su difractograma. Además, la escoria presenta un índice de hidraulicidad $F_3=1.51$, por lo que es un excelente precursor hidráulico. El espectro de ^{29}Si RMN-MAS indica que la escoria anhidra está constituida por dímeros de silicatos y la deconvolución del espectro de ^{27}Al RMN-MAS indica la presencia mayoritaria de Al con coordinación tetraédrica y una pequeña proporción de Al pentaédrico. La superficie específica de BFS presenta un valor $346 \text{ m}^2/\text{kg}$ y se observa que el 90% de las partículas de la escoria tienen un tamaño inferior a $29.81 \text{ }\mu\text{m}$. Las partículas de escoria presentan en su superficie pequeños depósitos del mismo material y poseen una forma angular.
- La ceniza volante (FA) es de carácter silicoaluminoso y se ha determinado que es de tipo F (según norma ASTM C618-08). Posee un 88% de fase vítrea, un 39% de SiO_2 reactivo y un 17% de Al_2O_3 reactivo. El valor obtenido de pérdida al fuego es de 10.72%. El análisis mineralógico de la ceniza volante presenta un halo amorfo y muestra la presencia de fases como cuarzo, hematita, mullita y magnetita. La deconvolución de los espectros de ^{29}Si y ^{27}Al de RMN-MAS corrobora la presencia de mullita en la muestra de FA. La superficie específica de FA presenta un valor $422 \text{ m}^2/\text{kg}$ y se ha determinado que el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a $35.34 \text{ }\mu\text{m}$. Mediante SEM se ha podido confirmar la forma esférica de las partículas de FA.
- El cemento Portland (OPC) está constituido mayoritariamente por CaO (59.01%), SiO_2 (21.69%), Al_2O_3 (5.88%) y SO_3 (4.15%). La composición mineralógica cuantitativa del OPC anhidro utilizado muestra que la fase mayoritaria es C_3S (con un 64.3%). Además, el 16.5% de la muestra es fase belita, el 9% es C_3A , el 5.5% es C_4AF y como fases minoritarias están el yeso y la calcita con 1.8% y 1.9%, respectivamente. En el espectro de ^{29}Si RMN-MAS del OPC se determina la presencia de Si tetraédricamente coordinado formando monómeros (Q_0) presentes en las fases alita y belita. La deconvolución del espectro de ^{27}Al RMN-MAS del cemento anhidro presenta señales de Al tetraédrico de las fases C_3A , C_4AF y C_3S , además de una señal a 6.4 ppm correspondiente al aluminio octaédrico presente en la fase C_4AF . Además, se ha determinado que la superficie específica del OPC presenta un valor $420 \text{ m}^2/\text{kg}$ y se concluye que el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a $33.62 \text{ }\mu\text{m}$. La forma de las partículas de OPC son heterogéneas con superficie rugosa.

Los principales resultados obtenidos de la caracterización de los áridos se muestran a continuación:

- El árido silíceo (S) está constituido principalmente formado por cuarzo (SiO_2) y tiene una pequeña proporción de microclina (KAlSi_3O_8) siendo estos contenidos de 98.3 y 1.7%, respectivamente. El valor obtenido para la pérdida al fuego es de 0.61%. La densidad de este árido es 2.64 g/ml, siendo su humedad y su absorción de agua de 0.07% y 0.08%, respectivamente. Las partículas del árido silíceo son redondeadas y poseen una superficie lisa.
- El árido calizo (C) está compuesto exclusivamente por dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La pérdida al fuego obtenida es de 45.96%. Presenta una densidad de 2.68 g/ml, una humedad de 0.05% y una absorción de agua del 0.23%. El árido calizo posee partículas angulares y rugosas.
- El árido reciclado de hormigón (R) posee mayoritariamente en su composición un 31.10% de CaO, 16.70% de MgO y 6.10% de SiO_2 , y el valor de la pérdida por calcinación es de 42.60%. El análisis mineralógico del árido R muestra que contiene 79.9% de dolomita, 16.1% de calcita, 2.7% de cuarzo y una pequeña cantidad de moscovita (1.3%). La densidad del árido reciclado es la más baja de todos los áridos caracterizados, siendo su valor de 2.21 g/ml. La absorción de agua de este árido es muy elevada (7.10%) debido a la presencia de mortero adherido a las partículas del árido. Las partículas del árido reciclado tienen un aspecto alargado con una superficie rugosa.

4.3. BIBLIOGRAFÍA

A

- Alonso, M.M, Martínez-Gaitero, R., Gismera-Diez, S. and Puertas, F., 2017. PCE and BNS admixture adsorption in sands with different composition and particle size distribution. *Materiales de Construcción*. 67 (326).
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J. and Skibsted, J., 2004. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. 34, 857–868.
- Arjuman, P., Silbee, M.R. and Roy, D.M., 1997. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash, in: 10th International Congress on the Chemistry of Cement. Gotheburg, Sweden, p. 3v 020, 4p.
- ASTM C618 – 08: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

C

- Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C. and Tao, X., 2015. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 16, 30223–30250.
- Chukanov, N.V. and Chervonnyi, A. D., 2013. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Volume 1. Springer.
- Cong, X. and Kirkpatrick, M., 1993. Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State ^{27}Al NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society*. 76, 409–416.
- Criado, M., Aperador, W. and Sobrados, I., 2016. Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials. *Materials*. 9, 158, 1-16.

D

- Duxson, P. and Provis, J.L., 2008. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of the American Ceramic Society*. 91, 3864–3869.

E

- EN 1097-3: 1999: Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 3: Determinación de la densidad aparente y la porosidad.
- EN 1097-6: 2014: Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.
- EN 196-1: 2005: Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.
- EN 196-2: 2014: Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos.
- EN 196-6: 2010: Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura.
- EN 932-2: 1999: Ensayos para determinar las propiedades generales de los áridos. Parte 2: Métodos para la reducción de muestras de laboratorio.
- EN 933-1: 2012: Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado.
- EN 933-2/1M: 1999: Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas.

F

- Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales, L.M. and Martínez-Ramírez, S., 2012. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, in: Theophanides, T. (Ed.), Infrared Spectroscopy-Materials Sciences, Engineering and Technology.
- Fernández-Jiménez, A., 2000. Cementos de escorias activadas alcalinamante: influencia de las variables y modelización del proceso. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.
- Fernández-Jiménez A. and Palomo A., 2003-a. Characterization of fly ashes: potencial reactivity as alkaline cements. Fuel 82, 2259-2265.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I. and Sanz, J., 2003-b. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. Journal of the American Ceramic Society. 86, 8, 1389-94.
- Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., 2005. Mid-infrared spectroscopic studies of alkaliactivated fly ash structure. Microporous Mesoporous Materials. 86, 207-214.

- Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M. and Aranda M.A., 2006. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85, 1960–1969.

G

- Gadsden, J.A., 1975. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworth & CO Publishers, London.
- Goñi, S., Puertas, F., Hernández, M.S., Palacios, M., Guerrero, A., Dolado, J.S., Zanga, B. and Baroni, F., 2010. Quantitative study of hydration of C₃S and C₂S by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 102, 965–973.

H

- Hafid, H., Ovarlez, G., Toussaint, F., Jezequel, P.H. and Roussel, N., 2016. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars. *Cement and Concrete Research*. 80, 44–51.
- Haha, B., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F., 2012. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag- Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research*. 42, 74–83.
- Hooton, R.D. and Emery, J.J., 1983. Glass content determination and strength development predictions for vibrated blast furnace slag, in: *First International Conference on the Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral by Products in Concrete*. Montebello, Quebec, Canada, 943–962.

M

- Martín-Morales, M., Zamorano, M., Ruiz-Moyano, A., and Valderde-Espinosa, I., 2011. Characterization of recycled aggregates construction and demolition waste for concrete production following the Spanish structural concrete code EHE-08. *Construction and Building Materials*. 25, 2, 742–748.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z. and Hoatson G., 2002. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 40, 70–76.

L

- Lancellotti, I., Cannio, M., Bollino, F., Catauro, M., Barbieri, L. and Leonelli, C., 2015. Geopolymers: An option for the valorization of incinerator bottom ash derived “end of waste” *Ceramics International*. 41, 2, 2116-2123.
- Larson A.C. and Von Dreele, R.B., 2000. General Structure Analysis System. L ANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory, University of California, California. EUA. 223.
- Lothenbach, B., Durdziński, P., and De Weerd, K., 2016. Chapter 5 Thermogravimetric analysis. Book: *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. s.l.: Taylor & Francis Group.

P

- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A., and Chindaprasirt, P., 2015. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering.
- Palacios, M., 2006. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.
- Poulsen, S.L., Kocaba, V., Le Saoût, G., Jakobsen, H.J., Scrivener, K.L., Skibsted, J., 2009. Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ^{29}Si MAS NMR: effects of paramagnetic ions. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 36, 32–44.
- Provis, J.L., and van Deventer J.S.J., 2009. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Puertas F., 1993. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de la Construcción*. 43, 37–48.
- Puertas F., 1995. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro. *Materiales de la Construcción*. 45, 53–64.
- Puertas F., Fernández- Jiménez, A. and Blanco-Varela, M.T., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34, 139 – 148.

- Puertas, F., Palacios M., Manzano, H., Dolado, J.S., Ricof, A. and Rodríguez, J., 2011. Model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*. 31, 2043–2056

R

- Ramachandra, V., Paroli, R., Beaudoin, J. and Delgado, A., 2002. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Norwich. William Andrew Publishing.
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetics structures. *Journal Applied Crystallography*, 2, 65-71.

S

- Schilling, P.J., Butler, L.G., Roy, A. and Heaton, H.C., 1994. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR of NaOH activated blast-furnace slag. *Journal of the American Ceramic Society*. 77, 2363–2368.
- Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., 2016. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. s.l.:Taylor & Francis Group.
- Skibsted, J., Henderson, E. and Jakobsen, H.J., 1993. Characterization of Calcium Aluminate Phases in cement by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. 32, 1013–1027.
- Stuart, B., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.

T

- Tänzer, R., Buchwald, A. and Stephan, D., 2015. Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures*. 48, 629–641.
- Torres-Carrasco, M., 2015. Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad. PhD Thesis. Universidad Autónoma de Madrid, Spain.

U

- UNE 80-225:2012: Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio reactivo en los cementos, puzolanas y en las cenizas volantes.
- UNE 80230:2010: Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Métodos alternativos.

V

- Van der Marel, H.W. and Beutelspacher H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Ed. Elsevier.
- Varga, C., 2015. Cementos activados alcalinamente: Comportamiento reológico y durable en medio ácido. PhD Tesis, UNED Madrid, Spain.
- Vázquez, T., 1971. Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopía infrarroja. Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.

W

- Wang, S.D., Scrivener, K.L. and Pratt, P.L., 1994. Factors affecting the strength of alkaliactivated slag. Cement and Concrete Research. 24, 1033–1043.
- Westerholm, M., Lagerblad, B., Silfwerbrand, J. and Forsberg, E., 2008. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars. Cement and Concrete Composites. 30, 274–282.

5. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE MORTEROS DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE

Como se ha podido comprobar en el Capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral son numerosos los estudios que se han centrado en conocer cuáles son los factores que influyen en el comportamiento reológico de morteros de cemento Portland (OPC). Los factores que afectan a la reología de los morteros de OPC son, principalmente: el contenido de agua (Tattersall y Banfill, 1983; Marar y Eren, 2011; Kwasny et al., 2015), el tipo y finura del cemento (Gołaszewsk, 2008; Alonso et al., 2011), la relación árido/cemento (Marar y Eren, 2011), el tamaño, forma, textura y naturaleza de los áridos (Westerholm et al., 2008; Harini et al., 2012; Hu y Wang, 2011), el tipo y dosificación de los aditivos (Alonso et al., 2007), etc.

Por el contrario, existe un gran desconocimiento en torno al comportamiento reológico de morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars*- AACMs), siendo prácticamente inexistentes las investigaciones sobre el efecto de los factores que influyen en la reología de OPC, y en especial sobre la influencia de la naturaleza de los áridos en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs.

Por tanto, el objetivo de este capítulo ha sido estudiar la influencia de diversos factores en el comportamiento reológico de AACMs. Todo el estudio se ha realizado siempre comparando dicho comportamiento con el de morteros de cemento Portland (OPC) en igualdad de condiciones de preparación.

Los factores considerados en este estudio son:

- * Naturaleza del precursor
- * Naturaleza del activador alcalino
- * Concentración del activador alcalino
- * Contenido de árido en los morteros (relación árido/precursor o conglomerante)
- * Granulometría del árido (árido silíceo con tres diámetros máximos de partícula)
- * Naturaleza del árido (árido silíceo, árido calizo y árido reciclado de hormigón, todos ellos con la misma granulometría)
- * Reemplazamiento parcial (% en peso) del árido silíceo por árido reciclado

5.1. PARTE EXPERIMENTAL

5.1.1. METODOLOGÍA DE ENSAYO

Se prepararon diferentes morteros (según los factores indicados anteriormente) y se determinó el comportamiento reológico de los mismos a partir de diferentes ensayos.

La Tabla 5.1 muestra las características físicas y químicas de las diferentes disoluciones utilizadas en este estudio, junto con la nomenclatura empleada para cada muestra. La concentración de iones OH^- de las disoluciones activadoras se determinó mediante valoración con HCl (Ruiz-Santaquiteria et al. 2013). Es importante señalar que en la Tabla 5.1, para la disolución de *waterglass* (WG) utilizada para activar la escoria, aparece un rango de densidades y de concentración de iones OH^- debido a las diferentes relaciones de líquido/sólido (L/S) utilizadas en la preparación de los morteros como se mostrara posteriormente.

Tabla 5.1 Nomenclatura y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.

Precursor	Nomenclatura	Activador	Na_2O (%)	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (%)	Densidad (g/cm^3)	$[\text{OH}^-]$ mol/L
BFS	AAS-N4	NaOH	4	-	1.00	4.00
BFS	AAS-WG4	WG	4	1.5	1.14-1.27	4.40-2.58
FA	AAFA-8M	8M NaOH	-	-	1.27	7.11
FA	AAFA-10M	10M NaOH	-	-	1.35	9.13
FA	AAFA-10M+15WG	10M NaOH +15% WG	-	0.18	1.35	8.45

El diseño de las mezclas de los morteros ensayados, según los factores de estudio, se muestran en las Tablas 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6.

Tabla 5.2 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros de AACMs para determinar el efecto naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido.

Mortero	Árido/ precursor	L/S	Masa Precursor (g)	Masa disolución activadora (g)	Masa árido silíceo (g)
AAS-N4	1:1	0.40	1350	540.00	1350
		0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
AAS-N4	2:1	0.45	675	303.75	1350
		0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
AAS-N4	3:1	0.50	450	225.00	1350
		0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350
		0.70	450	315.00	1350
AAS-WG4	1:1	0.40	1350	540.00	1350
		0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
AAS-WG4	2:1	0.45	675	303.75	1350
		0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
		0.65	675	438.75	1350
AAS-WG4	3:1	0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350
		0.70	450	315.00	1350
AAFA-8M	1:1	0.35	1350	472.50	1350
		0.40	1350	540.00	1350
		0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
AAFA-8M	2:1	0.45	675	303.75	1350
		0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
AAFA-8M	3:1	0.50	450	225.00	1350
		0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350
AAFA-10M	1:1	0.40	1350	540.00	1350
		0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
AAFA-10M	2:1	0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
		0.65	675	438.75	1350
AAFA-10M	3:1	0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350
		0.70	450	315.00	1350
AAFA-10M+15WG	1:1	0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
AAFA-10M+15WG	2:1	0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
		0.65	675	438.75	1350
AAFA-10M+15WG	3:1	0.50	450	225.00	1350
		0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350

Tabla 5.3 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros de OPC, utilizados como referencia en el estudio del efecto naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido.

Mortero	Árido/ cemento	L/S	Masa Conglomerante (g)	Masa agua(g)	Masa árido silíceo (g)
OPC	1:1	0.30	1350	405.00	1350
		0.35	1350	472.50	1350
		0.40	1350	540.00	1350
		0.45	1350	607.50	1350
		0.50	1350	675.00	1350
		0.55	1350	742.50	1350
OPC	2:1	0.40	675	270.00	1350
		0.45	675	303.75	1350
		0.50	675	337.50	1350
		0.55	675	371.25	1350
		0.60	675	405.00	1350
		0.65	675	438.75	1350
OPC	3:1	0.45	450	202.50	1350
		0.50	450	225.00	1350
		0.55	450	247.50	1350
		0.60	450	270.00	1350
		0.65	450	292.50	1350

Tabla 5.4 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto de la granulometría del árido.

Mortero	Árido/ precursor	Dmax (mm)	L/S	Masa precursor (g)	Masa líquido (g)	Masa árido silíceo (g)
AAS-WG	2:1	2	0.56	675	378.00	1350
		1	0.57	675	384.75	1350
		0.5	0.65	675	438.75	1350
AAFA-10M	2:1	2	0.60	675	405.00	1350
		1	0.62	675	418.50	1350
		0.5	0.71	675	479.25	1350
OPC	2:1	2	0.52	675	351.00	1350
		1	0.53	675	357.75	1350
		0.5	0.58	675	391.50	1350

Tabla 5.5 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto de la naturaleza del árido.

Mortero	Árido/ precursor	Naturaleza árido	L/S	Masa precursor (g)	Masa líquido (g)	Masa árido (g)
AAS-WG	2:1	100 % silíceo	0.56	675	378.00	1350
		100% calizo	0.57	675	384.75	1350
		100 % reciclado	0.76	675	513.00	1350
AAFA-10M	2:1	100 % silíceo	0.60	675	405.00	1350
		100% calizo	0.60	675	405.00	1350
		100 % reciclado	0.81	675	546.75	1350
OPC	2:1	100 % silíceo	0.52	675	351.00	1350
		100% calizo	0.52	675	351.00	1350
		100 % reciclado	0.75	675	506.25	1350

Tabla 5.6 Nomenclatura y dosificaciones utilizadas en la preparación de morteros para determinar el efecto del reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado.

Mortero	Árido/ precursor	Naturaleza árido	L/S	Masa precursor (g)	Masa líquido (g)	Masa árido(g)	
						Silíceo	Reciclado
AAS-WG	2:1	90%S+10%R	0.56	675	378.00	1215	135
		80%S+20%R	0.57	675	384.75	1080	270
		50%S+50%R	0.76	675	513.00	675	675
AAFA-10M	2:1	90%S+10%R	0.60	675	405.00	1215	135
		80%S+20%R	0.60	675	405.00	1080	270
		50%S+50%R	0.81	675	546.75	675	675
OPC	2:1	90%S+10%R	0.52	675	351.00	1215	135
		80%S+20%R	0.52	675	351.00	1080	270
		50%S+50%R	0.75	675	506.25	675	675

A continuación, se describe el proceso de preparación de los morteros y los ensayos realizados.

5.1.1.1. Preparación de los morteros

Se elaboraron morteros de escoria vítrea de horno alto activada alcalinamente (*Alkali-Activated Slag Cement Mortars*, AASCM), de ceniza volante activada alcalinamente (*Alkali-Activated-Fly Ash Cement Mortars*, AAFACM) y de cemento Portland CEM I 52.5R (OPCM) según la norma EN 196-1, en una amasadora Ibertest IB32-040 C2000. Los morteros de AACMs se prepararon a partir de la activación alcalina de la escoria vítrea de horno alto y de la ceniza volante mediante la disolución activadora correspondiente. Los morteros de cemento Portland se prepararon con agua desionizada.

En cada apartado se mostrarán de manera más detallada las condiciones y variables de preparación de los diferentes morteros estudiados en esta Tesis Doctoral.

5.1.1.2. Ensayos realizados

- ❖ Trabajabilidad de los morteros o *Flow Table Test*: Los morteros se ensayaron en un molde troncocónico (70 x 100 x 60 mm) conforme a la norma EN 1015-3 y tras levantar el molde se sometieron a 15 golpes sobre la mesa de sacudidas (ver Figura 5.1). A continuación, se midió el diámetro de la torta en cuatro direcciones. El valor final o *spread* se calculó por la media de las cuatro medidas. Conforme a la norma EN 1015-6, un diámetro inferior a 140 mm indica que el mortero presenta consistencia seca; de 140-200 mm la consistencia es plástica y por encima de 200 mm la consistencia es fluida. El diámetro obtenido en cada medida o *spread* proporciona información sobre la trabajabilidad de dichos morteros (EN 13395-1; Kramar et al., 2016; Ferraris, 1999; Koehler y Fowler, 2003).

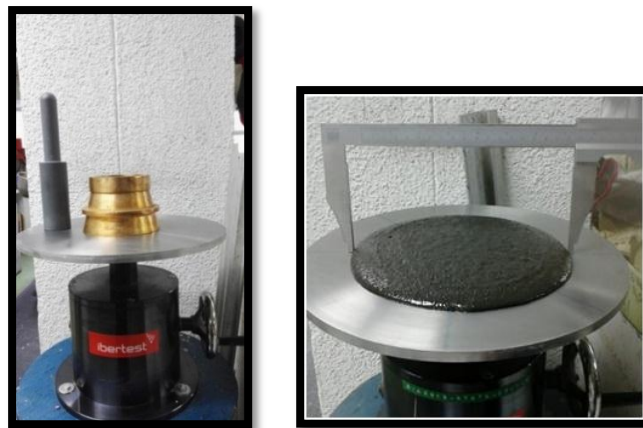


Figura 5.1 Mesa de sacudidas con el molde troncocónico y medida del diámetro.

- ❖ Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante: Para realizar este ensayo se ha utilizado un reómetro de morteros Viskomat NT con una sonda de morteros V0011 (ver Figura 5.2). El método consiste en incrementar la velocidad de cizalla de 0 rpm a 100 rpm en un minuto. La velocidad de cizalla se mantiene constante a 100 rpm durante 30 minutos y posteriormente se disminuye la velocidad de 100 rpm a 0 rpm en un minuto. El esquema del ensayo utilizado se muestra en la Figura 5.3. Para la realización de este ensayo se prepararon morteros con una nueva amasada, con el fin de minimizar los efectos del historial de cizalla. Este ensayo se ha realizado a los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.



Figura 5.2 Reómetro rotacional Viskomat NT.

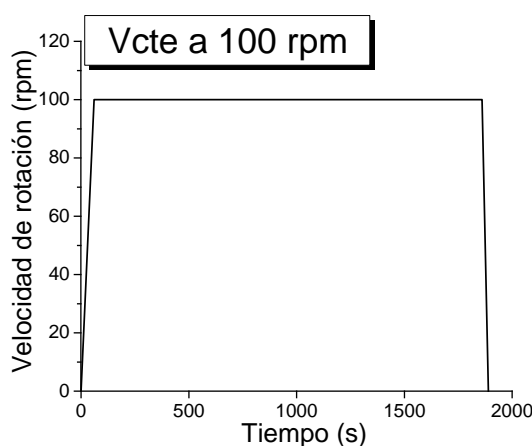


Figura 5.3 Perfil del ensayo a velocidad constante de 100 rpm.

- ❖ Stress Growth Test (SGT): Para realizar este ensayo de esfuerzo creciente se ha utilizado el reómetro de morteros Viskomat NT. Únicamente se han ensayado los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. El test consiste en someter a los morteros a una frecuencia muy baja y constante, del orden de 0.5 rpm hasta 11 rpm, para determinar el esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) del material, es decir, la energía mínima que hay que aplicar para que el material empiece a fluir. En la Figura 5.4-b se puede observar, a modo de ejemplo, que este ensayo proporciona una curva de tensión frente al tiempo donde se pueden distinguir tres regiones delimitadas por dos puntos (Liddell y Boger, 1996; Nguyen et al., 2006; Nguyen y Boger, 1992; Zhang y Ferraris, 2010): el punto 1 separa una región donde el material se comporta de manera elástica para pasar a comportarse como un fluido viscoelástico, mientras que el punto 2 o valor máximo de la curva, supone el paso del material de un estado viscoelástico a un estado plástico o fluido. Según ciertos autores (Bentz y Ferraris, 2010; Nguyen, y Boger 1992; Zhang y Ferraris, 2010; Sant y Ferraris, 2008) el punto 1 representa el esfuerzo

umbral de cizalla real y lo denominan como esfuerzo umbral de cizalla estático y el punto 2 lo denominan como máximo esfuerzo umbral de cizalla o esfuerzo umbral de cizalla dinámico. Otros autores, sin embargo (Liddell y Boger, 1996; Lowke, 2009; Carro-López, 2015; Gołaszewski et al., 2014), denominan al punto 1 como esfuerzo umbral de cizalla real y el punto 2 como esfuerzo umbral de cizalla estático. En la presente Tesis Doctoral se ha considerado la segunda nomenclatura. Para realizar este ensayo se parte del reposo y se incrementa la velocidad de giro hasta 1.5 rpm en un segundo, manteniéndose esta velocidad durante 28 segundos (ver Figura 5.4-a). La velocidad utilizada en este ensayo se determinó tras unos ensayos de optimización de acuerdo a la bibliografía (Koehler y Fowler, 2004).

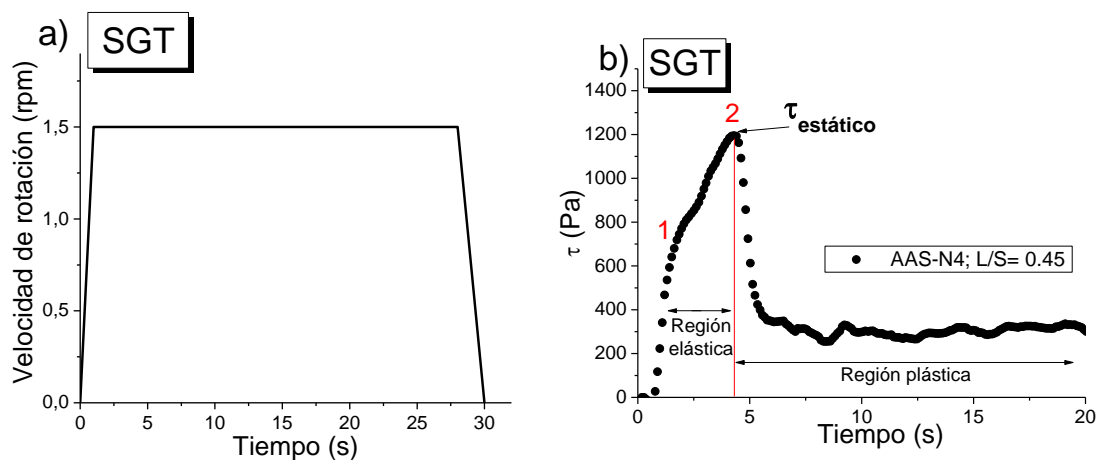


Figura 5.4 a) Esquema del ensayo de *Stress Growth Test* (SGT) realizado en Viskomat NT

b) Ejemplo del ensayo de SGT y el valor de $\tau_{\text{estático}}$.

- ❖ Ensayo de curva de flujo: determinación del esfuerzo umbral de cizalla dinámico y la viscosidad plástica: Tras cuatro minutos de reposo, los mismos morteros ensayados mediante *Stress Growth Test* (SGT) se sometieron a la prueba de curva de flujo (*Flow Curve Test* (FCT)) en el reómetro Viskomat NT. El test consiste en aplicar a una precizalla de 30 rpm (0.5 rev/s) mantenido durante 25 segundos, seguido de una bajada de velocidad en escalones con un descenso de 4.5 rpm por escalón durante 10 segundos (Figura 5.5). En cada escalón se toman 242 datos de torque, de los cuales se desechan los nueve datos iniciales y finales por no estar en equilibrio. De los datos de torque en equilibrio de cada escalón se toma el valor medio y se representa frente a velocidad de giro. Se ajusta al modelo reológico correspondiente, determinándose así los valores que pueden relacionarse con la viscosidad plástica (h) y el esfuerzo umbral de cizalla dinámico (g). Si se ajustan al modelo reológico de Bingham, siguen la Ecuación 5.1, donde T (N·mm) es el torque, g (N·mm) es la variable asociada con el esfuerzo umbral

de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$) y h ($\text{N}\cdot\text{mm}\cdot\text{min}$) es la variable asociada con la viscosidad plástica (μ).

$$T = g + hN$$

Ecuación 5.1

La viscosidad plástica mide la resistencia de un material a fluir cuando se les aplica una fuerza externa mientras que esfuerzo umbral de cizalla dinámico es el esfuerzo mínimo necesario para mantener el flujo después de la ruptura de la estructura tixotrópica (Tattersall et al., 1983; Banfill, 1995) y da una idea aproximada de la fortaleza de las interacciones entre partículas que se rompen debido a la cizalla aplicada (Banfill, 2003).

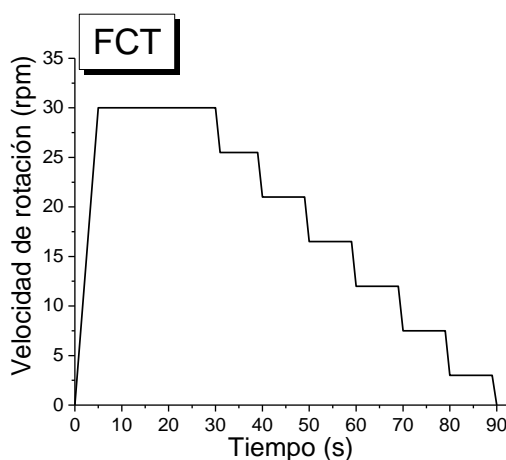


Figura 5.5 Perfil de la prueba de curva de flujo (FCT).

- ❖ Comportamiento mecánico de los morteros: Se determinaron las resistencias mecánicas a flexión y compresión de los morteros a los 7 días de curado en una prensa Ibertest Autotest 2000/10 (ver Figura 5.6-a), de acuerdo con la norma EN 196-1. Se elaboraron morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 a partir de una nueva amasada. Se prepararon probetas prismáticas de 40 x 40 x 160 mm con ayuda de un molde (ver Figura 5.6-b). Los morteros de OPC se curaron en cámara húmeda 24 h ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ y 99%RH) y posteriormente se desmoldaron y mantuvieron sumergidos en agua en cámara hasta la edad de ensayo. Los morteros de AAS se curaron las primeras 24 h como los morteros de OPC, para posteriormente tras ser desmoldados y conservados en cámara húmeda sin inmersión hasta la edad de ensayo. Por último, los morteros de AAFA se mantuvieron durante 20 h en estufa a $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ y 99% RH, y tras ser desmoldados se mantuvieron en cámara en las mismas condiciones que los otros morteros hasta de edad de ensayo. Estas condiciones de curado se decidieron tras los

resultados de estudios previos (Pacheco-Torgal et al., 2015; Puertas y Torres-Carrasco, 2014-a).

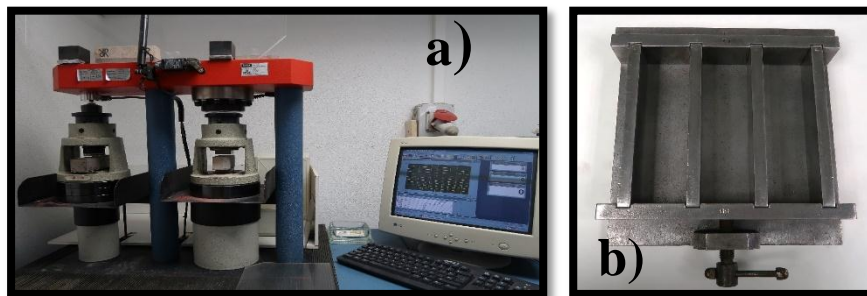


Figura 5.6 a) Prensa de rotura de probetas b) Molde para probetas de morteros 4 x 4 x 16 cm.

5.1.2. AJUSTE Y CALIBRACIÓN DEL REÓMETRO VISKOMAT NT

Generalmente los datos de los parámetros reológicos obtenidos en la bibliografía se encuentran en unidades fundamentales: esfuerzo de cizalla (τ (Pa)), velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$ (s^{-1})) y la viscosidad plástica (μ (Pa·s)). El principal problema de la utilización del reómetro Viskomat NT es que los datos adquiridos se encuentran en unidades relativas, ya que este reómetro proporciona medidas de velocidad de giro (N (rpm)) y torque (T (N·mm)) inducidas en la sonda.

Con el fin de convertir los datos obtenidos a través del reómetro Viskomat NT (unidades relativas) en parámetros reológicos relevantes en unidades fundamentales (ver Tabla 5.7), se ha realizado la calibración siguiendo las indicaciones de Flatt et al. (Flatt et al., 2006) y Tattersall and Banfill (Tattersall et al., 1983). La calibración se explica con más detenimiento en el Anexo A de esta Tesis Doctoral.

Tabla 5.7 Unidades relativas y unidades fundamentales de los reómetros.

Unidades relativas	Unidades fundamentales
$T = g + h N$	$\tau = \tau_{\text{dinámico}} + \mu \dot{\gamma}$
T = torque (N·mm)	τ = esfuerzo de cizalla (Pa)
g = (N·mm) relativo a $\tau_{\text{dinámico}}$	$\tau_{\text{dinámico}}$ = esfuerzo umbral de cizalla dinámico (Pa)
h = (N·mm·min) relativo a μ	μ = viscosidad plástica (Pa·s)
N = velocidad de rotación (rpm)	$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalla (1/s)

Para ello se emplearon dos reómetros rotacionales:

- Un viscosímetro de dos cilindros concéntricos tipo Couette, marca Haake Rheowin Pro RV1, previamente calibrado. Proporciona los valores de esfuerzo de cizalla (τ (Pa)), velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$ (s^{-1})) y la viscosidad plástica (μ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)) en unidades fundamentales.
- Un reómetro rotacional de morteros, Viskomat NT, que proporciona sólo medidas de velocidad de giro (N (rpm)) y torque (T ($\text{N}\cdot\text{mm}$)) inducidas en la paleta o sonda, así como las variables g ($\text{N}\cdot\text{mm}$) y h ($\text{N}\cdot\text{mm}\cdot\text{min}$), variables asociadas con esfuerzo umbral de cizalla dinámico y con la viscosidad plástica, respectivamente.

Para la calibración fue necesario utilizar dos fluidos de referencia. Se empleó glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ -Nº CAS: 56-81-5) como líquido newtoniano y un fluido que sigue la ley de Potencias de Ostwald-de Waele (ver Ecuación 3.3) como es una disolución de carboximetilcelulosa sódica (CMC- Nº CAS: 9004-32-4) al 6% en peso.

Los valores de coeficientes de calibración obtenidos se muestran en la Tabla 5.8 y están en concordancia con los obtenidos por Flatt et al. (Flatt et al., 2006).

Tabla 5.8 Valores de los coeficientes de calibración.

		Valor	Unidades
Factor conversión velocidad de cizalla	K	0.369	$\text{s}^{-1}/\text{min}^{-1}$
Factor conversión esfuerzo de cizalla	K/G	9.022	$\text{Pa}/\text{N}\cdot\text{mm}$
Factor conversión viscosidad	1/G	24.450	$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}/\text{N}\cdot\text{mm}\cdot\text{min}$

Mediante las Ecuaciones 5.2 y 5.3 y los valores de los coeficientes de calibración (Tabla 5.8) se han obtenido los valores de esfuerzo umbral de cizalla (τ) y viscosidad plástica (μ) en unidades convencionales de los morteros ensayados en el reómetro Viskomat NT.

$$\tau = \frac{K}{G} \cdot g$$

Ecuación 5.2

$$\mu = \frac{1}{G} \cdot h$$

Ecuación 5.3

5.1.3. MATERIALES, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la cantidad de factores de estudio planteados, la descripción de los resultados se va hacer en tres grupos diferentes con el fin de poder comprender mejor cómo afecta cada factor al comportamiento reológico de los morteros de AACMs, siempre de modo comparativo con los morteros de OPC. Estos grupos son:

- 5.1.3.1. Efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y del contenido de árido en los morteros de AACMs
- 5.1.3.2. Efecto de la granulometría del árido en morteros de AACMs
- 5.1.3.3. Efecto de la naturaleza del árido y el reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado en los morteros de AACMs

5.1.3.1. Efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y del contenido de árido en los morteros de AACMs

5.1.3.1.1. Materiales

Los precursores empleados en este estudio han sido una escoria vítrea de horno alto y una ceniza volante de central térmica de carbón. Además, se emplea como material de referencia un cemento Portland CEM I 52.5R. El árido empleado ha sido un árido silíceo normalizado (DIN EN 196-1) con diámetro máximo de partícula de 2 mm. La composición química, mineralógica y física de los precursores y el conglomerante, así como del árido, se han descrito detalladamente en el Capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral.

La naturaleza y concentración del activador son también variables estudiadas en este apartado. Para la activación alcalina de la escoria y de la ceniza volante se prepararon diferentes disoluciones activadoras:

- ✦ Para la escoria vítrea de horno alto:
 - NaOH al 4% Na₂O en masa de escoria
 - *Waterglass* (Na₂SiO₃·nH₂O + NaOH) con un contenido del 4% Na₂O en masa de escoria y una relación SiO₂/Na₂O de 1.5

★ Para la ceniza volante:

- NaOH 8M
- NaOH 10M
- NaOH 10M con 15% *waterglass*

Los productos usados para la elaboración de las disoluciones activadoras fueron reactivos de laboratorio: NaOH en forma de lentejas (Scharlau de pureza del 98%) y silicato sódico comercial (*waterglass* (WG)) de densidad 1.36 g/cc y composición de 8% Na₂O, 27% SiO₂ y 65% H₂O (Merck). En la Tabla 5.1 se muestran las características físicas y químicas de las diferentes disoluciones utilizadas en este apartado.

Para el estudio del efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y del contenido de árido en los morteros de AACMs se han considerado también otras variables del proceso, como son: las relaciones árido/precursor o conglomerante (1:1, 2:1 y 3:1) y las relaciones L/S (que varió desde 0.3 a 0.7). Las dosificaciones de los morteros ensayados se muestran en las Tablas 5.2 y 5.3.

La Tabla 5.9 presenta la correspondencia entre los valores líquido/sólido (L/S) y líquido/sólidos totales (L/S_T; como sólidos totales se tiene en cuenta la masa del precursor o conglomerante y la masa del árido)). En la Tabla 5.10 se muestra la fracción de sólidos (en volumen) para cada mortero preparado en este apartado. La fracción de sólidos en volumen es la relación entre el volumen de los sólidos totales (volumen de precursor o conglomerante + volumen de árido) y el volumen total (volumen de precursor o conglomerante + volumen de árido+ volumen de agua o disolución activadora). Por supuesto, un aumento en la relación L/S implica una disminución en la fracción de volumen sólido.

Tabla 5.9 Valor de la relación L/S y L/S_T para los morteros con relación árido/ precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.

L/S	L/S _T (1:1)	L/S _T (2:1)	L/S _T (3:1)
0.30	0.15	-	-
0.35	0.17	-	-
0.40	0.20	0.13	-
0.45	0.22	0.15	0.11
0.50	0.25	0.16	0.12
0.55	0.27	0.18	0.14
0.60	-	0.20	0.15
0.65	-	0.22	0.16
0.70	-	-	0.17

Tabla 5.10 Valor de la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.

	L/S	AAS-N4	AAS-WG4	AAFA-8M	AAFA-10M	AAFA-10M+WG	OPC
1:1	0.30	-	-	-	-	-	0.701
	0.35	-	-	0.742	-	-	0.667
	0.40	0.643	0.696	0.715	0.728	-	0.637
	0.45	0.616	0.665	0.691	0.704	0.704	0.609
	0.50	0.590	0.634	0.668	0.681	0.681	0.584
	0.55	0.567	0.609	0.646	0.660	0.660	0.561
2:1	0.40	-	-	-	-	-	0.730
	0.45	0.710	0.752	0.768	-	-	0.706
	0.50	0.687	0.725	0.748	0.760	0.760	0.684
	0.55	0.667	0.704	0.730	0.742	0.742	0.663
	0.60	0.647	0.682	0.712	0.725	0.725	0.643
	0.65	-	0.662	-	0.709	0.709	0.624
3:1	0.45	-	-	-	-	-	0.764
	0.50	0.747	-	0.797	-	0.807	0.745
	0.55	0.729	0.762	0.782	0.792	0.792	0.726
	0.60	0.711	0.743	0.766	0.777	0.777	0.709
	0.65	0.695	0.725	0.752	0.763	0.763	0.692
	0.70	0.679	0.707	-	0.749	-	-

5.1.3.1.2. Resultados y discusión

A continuación, se analiza el efecto que tiene la naturaleza del precursor, la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido sobre las propiedades reológicas y mecánicas en los morteros de AACMs. En este apartado se han evaluado los siguientes factores:

- ✓ Relación L/S
- ✓ Diámetro de la torta o *spread*
- ✓ Fracción de sólidos (en volumen) del mortero
- ✓ Parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ)
- ✓ Resistencias mecánicas

5.1.3.1.2.1. Trabajabilidad de los morteros

A través de la norma EN 1015-3 se ha determinado la consistencia (o diámetro de la torta-*spread*) de los morteros (ensayo de *Flow Table*). Dependiendo del valor obtenido y conforme a la norma EN-1015-6 se puede establecer si el mortero presenta consistencia seca (*spread* < 140 mm, color azul en la Tabla 5.11), consistencia plástica (*spread* de 140-200 mm, color verde en la Tabla 5.11) o si la consistencia es fluida (*spread* > 200 mm, color naranja en la Tabla 5.11). Con el fin de evaluar el papel del contenido de árido en la trabajabilidad de los morteros se elaboraron morteros con diferente relación árido/precursor o conglomerante (1:1, 2:1 y 3:1).

La Tabla 5.11 muestra los valores del diámetro de la torta de los morteros en el ensayo de *Flow Table* respecto a la relación L/S y a las tres relaciones árido/precursor o conglomerante utilizadas en la preparación de los mismos. En primer lugar, se puede observar que, independientemente del precursor o conglomerante utilizado y del activador, a una relación L/S dada, el diámetro de torta es menor cuanto mayor es la relación árido/precursor o conglomerante (mayor contenido de árido). Este fenómeno también fue observado por varios autores (Hu y Wang, 2007; Harini et al., 2012) en morteros de OPC con diferentes áridos, e indica que, como es de esperar, a mayor contenido de árido se reduce el contenido de pasta de cemento que hay entre las partículas del árido y se produce un menor flujo en estos morteros.

Tabla 5.11 Valor del diámetro de la torta (o *spread* (mm)) obtenidos para la relación L/S de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1.

L/S	AAS-N4			AAS-WG4			AAFA-8M			AAFA-10M			AAFA- 10M+15%WG			OPC		
	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1	1:1	2:1	3:1
0.30																72		
0.35							61									105		
0.40	98			89			105			73						127	94	
0.45	125	83		143	62		142	92		110			83			148	120	70
0.50	143	115	65	183	113		175	123	76	144	94		110	80	75	173	145	100
0.55	168	144	104	>200	138	103	>200	150	110	185	120	88	183	130	123	198	161	130
0.60		172	126		173	157		183	134		151	110		161	154		183	145
0.65			157		>200	179			162		173	140		190	171		>200	169
0.70			193			>200						183						

En la Figura 5.7 se han representado los valores del diámetro de la torta, respecto a la relación L/S_T para las diferentes relaciones árido/precursor o conglomerante. Además, se han delimitado los valores que determinan si los morteros presentan una consistencia seca, plástica o fluida.

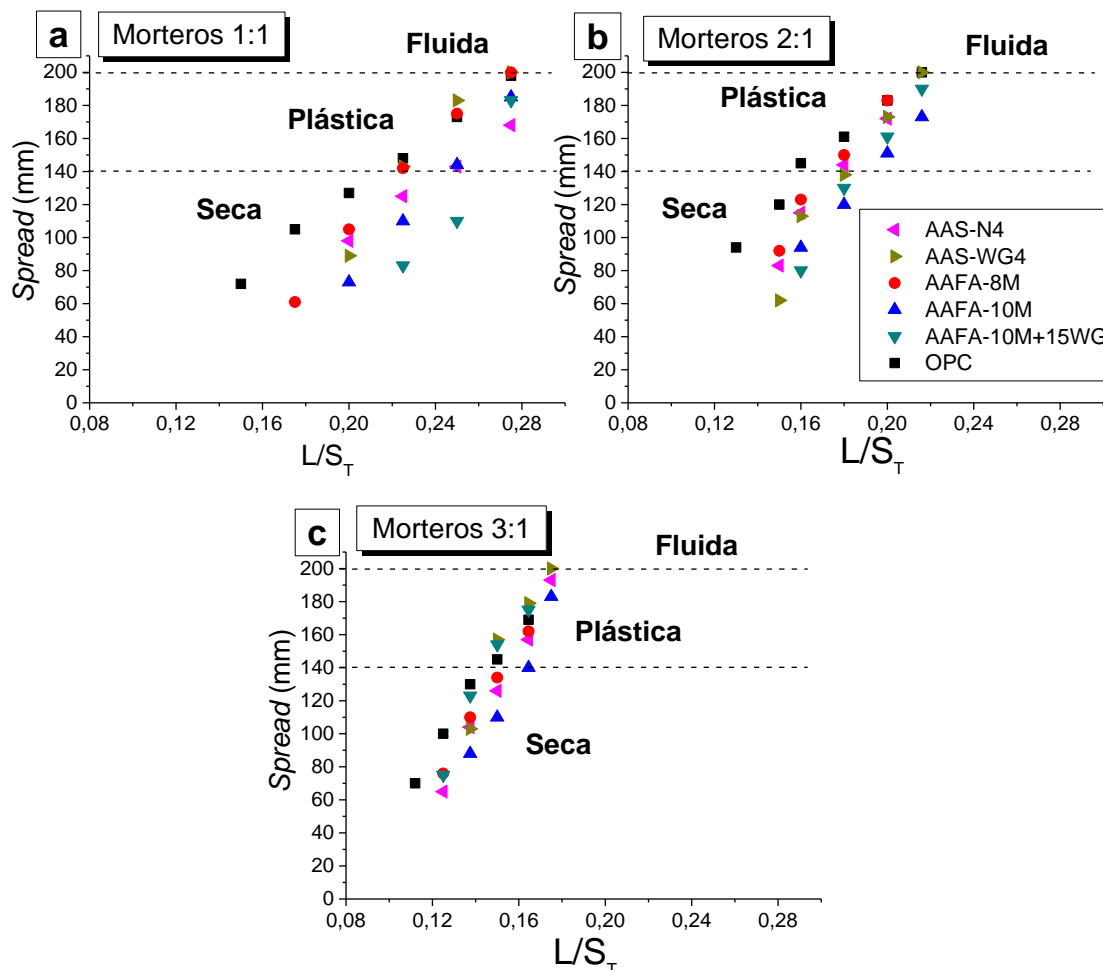


Figura 5.7 Valores del diámetro de torta o spread (mm) frente a la relación L/S_T . a) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, b) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 c) Morteros con relación árido/precursor o conglomerante 3:1.

Como era de esperar, para todos los morteros cuanto mayor es la relación L/S_T utilizada, y por tanto mayor es la relación L/S , mayor es el valor del diámetro de torta obtenido en el ensayo (ver Figura 5.7 y Tabla 5.11), independientemente de la relación árido/precursor o conglomerante. Además, en la Figura 5.7 se observa que existe una relación lineal entre la relación L/S_T y la consistencia de los morteros. Estas relaciones lineales entre la relación L/S o L/S_T y la consistencia fueron también descritas en morteros de OPC por otros autores (Haach et al., 2011; Chindraprasirt et al., 2005). A menor consistencia, el mortero presenta una mayor trabajabilidad.

A partir de los resultados representados en la Figura 5.7, se ha obtenido la relación L/S_T mínima necesaria para alcanzar la consistencia plástica en cada uno de los morteros (ver Figura 5.8). En la Figura 5.8 se observa que la relación L/S_T mínima para obtener un mortero plástico de OPC con una relación árido/cemento 1:1 es de 0.22, mientras que la relación L/S_T mínima disminuye a 0.16 y 0.15 para morteros 2:1 y 3:1, respectivamente. Este mismo comportamiento se observa en los morteros activados alcalinamente. Esto está indicando que cuanto mayor es la proporción de árido utilizado, y menor la proporción de precursor o conglomerante, menor cantidad de líquido se precisa para obtener una consistencia plástica. Esto es debido a que, aunque el árido absorbe líquido, es fundamentalmente el precursor o conglomerante el que demanda la mayor parte de mismo para recubrir sus finas partículas y para reaccionar con la disolución consumiéndola parcialmente.

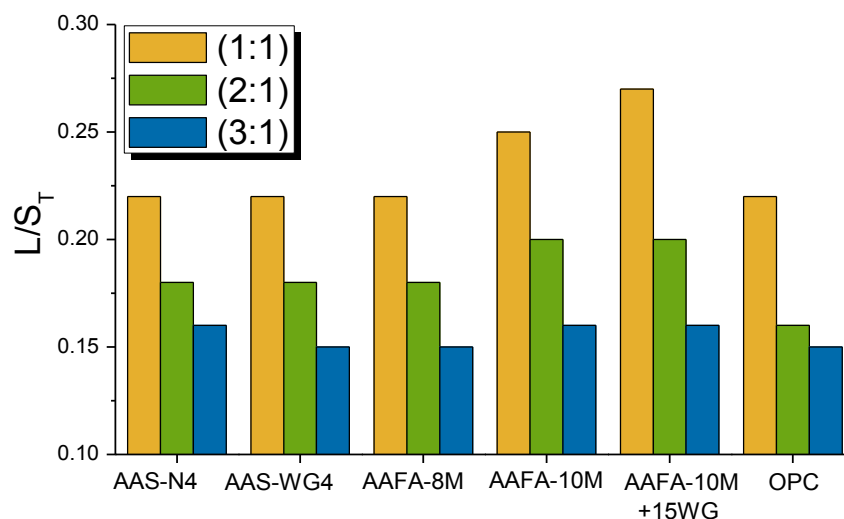


Figura 5.8 Relación L/S_T mínima para obtener un mortero plástico a las diferentes relaciones árido/precursor o conglomerante.

Los valores obtenidos del diámetro de la torta o *spread* en los morteros de AAS y AAFA presentan una tendencia algo diferente a los morteros de OPC, tendencia que depende tanto del precursor (BFS o FA) como del activador utilizado y de la presencia de silicio en el activador. Es importante destacar el hecho de que cuando los morteros presentan una consistencia seca, los morteros de OPC presentan un mayor valor de *spread* que los correspondientes morteros de AAS y AAFA (a iguales relaciones L/S), aunque estas diferencias van disminuyendo a medida que la proporción árido/precursor o conglomerante aumenta (ver Tabla 5.11 y Figura 5.7).

Con objeto de poder determinar la influencia del contenido de árido de cada mortero respecto a los valores de diámetro de torta, se han relacionado dichos valores de *spread* con la fracción de sólidos (en volumen) de cada mortero según los valores presentados en la Tabla 5.10. Los resultados se muestran en la Figura 5.9 junto a su ajuste lineal.

Analizando la Figura 5.9, se observa que independientemente del precursor o conglomerante, en todos los morteros a medida que aumenta la proporción de árido frente al precursor o conglomerante, la pendiente negativa de la recta se incrementa (desde los morteros 1:1 hasta los morteros 3:1). Esta variación de la pendiente está indicando que el valor del diámetro de la torta o *spread* disminuye proporcionalmente cuando la fracción de sólido se incrementa, pero esa disminución es más acusada cuanto mayor es la proporción de árido utilizada en cada mortero.

Además, la Figura 5.9 muestra que los valores de las pendientes de las rectas obtenidas en morteros de AAS y AAFA, para cada relación árido/precursor, son más pronunciadas, pero con menos variabilidad que las correspondientes a las de morteros de OPC, independientemente de la disolución activadora utilizada para activar los cementos alcalinos. Esto indica que la trabajabilidad de los morteros de AAS y AAFA es más sensible a cambios en la cantidad de árido que los morteros de OPC. Son morteros, por lo tanto, donde su fluidez es proporcional a la relación L/S_T y, más dependiente de la cantidad de árido presente en los mismos, que los morteros de OPC.

Tan solo el mortero de AAS-N4 (Figura 5.9-a) presenta unas pendientes más semejantes en las tres relaciones árido/escoria a las obtenidas en morteros de OPC, indicando un comportamiento más próximo al obtenido para los morteros de cemento Portland. En muchos estudios previos (Palacios et al., 2008; Puertas et al., 2014-b; Alonso et al., 2015) se ha comprobado la similitud desde el punto de vista reológico y mecánico de las pastas, morteros y hormigones de AAS-N4 y los correspondientes de OPC.

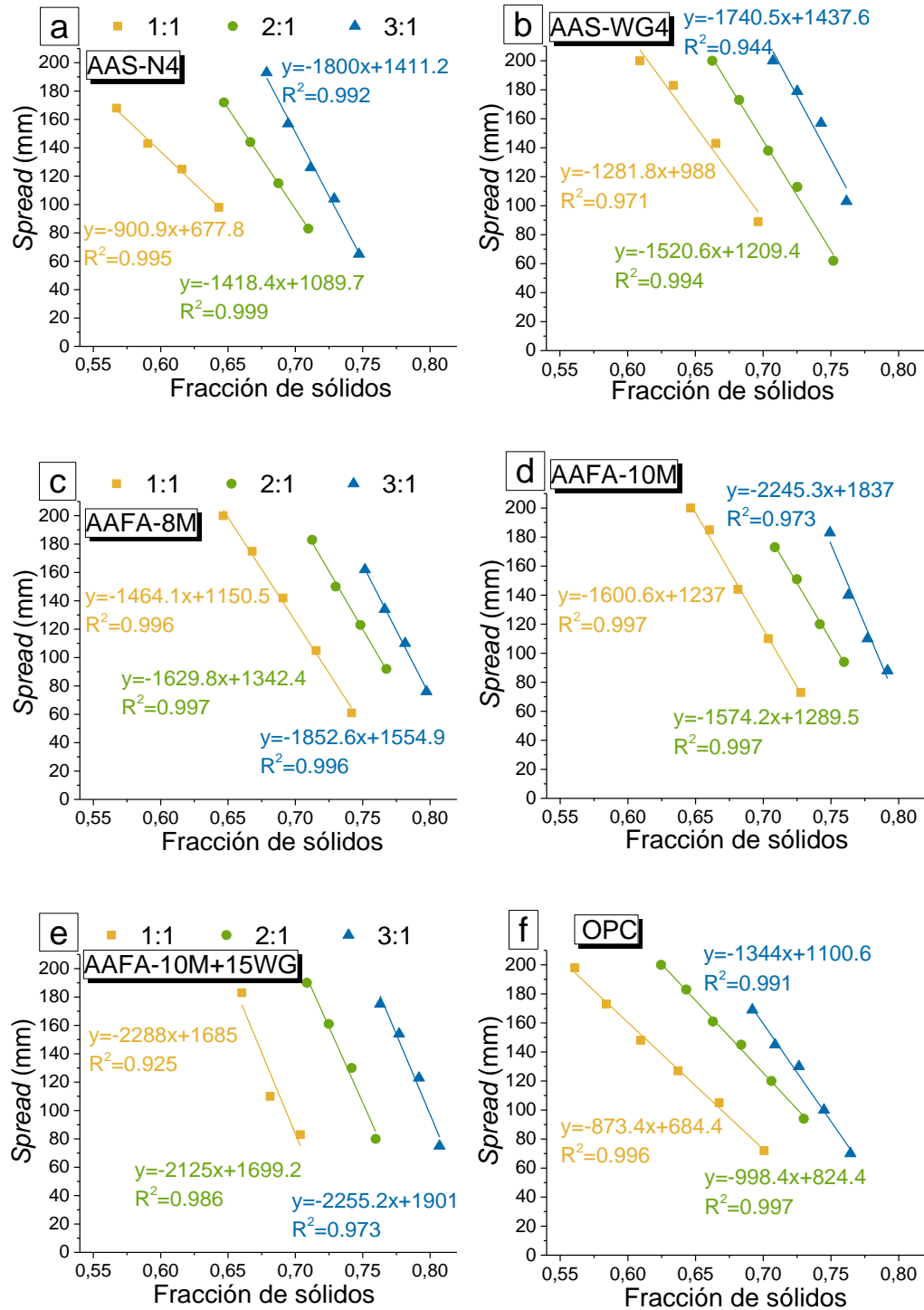


Figura 5.9 Resultados del ajuste lineal de spread (mm) frente a la fracción de sólidos (en volumen) para cada relación árido/precursor o conglomerante. a) Morteros AAS-N4, b) morteros AAS-WG4, c) Morteros AAFA-8M, d) Morteros AAFA-10M, e) Morteros AAFA-10M+15WG, f) Morteros OPC.

Del análisis de las Figuras 5.7- 5.9 (en las condiciones de ensayo utilizadas en este estudio) se deduce que no parecen existir diferencias significativas en los valores de diámetro de torta entre los morteros de AAS y AAFA, aunque se ha observado que los morteros que demandan más líquido para alcanzar la consistencia plástica son los correspondientes a AAFA-10M y AAFA-10M+15WG cuando la relación árido/precursor es 1:1 (ver Figura 5.8). Esto podría deberse a la elevada densidad (ver Tabla 5.1) y viscosidad de estas disoluciones, con valores de viscosidad de $1.10 \cdot 10^{-4}$ Pa·s y $1.16 \cdot 10^{-4}$ Pa·s para las disoluciones de 10M NaOH y 10M NaOH con un reemplazamiento del 15% en peso por *waterglass*, respectivamente (Palacios et al., 2019). Estos resultados no coinciden plenamente con los obtenidos por otros autores, como es el caso de Kramar et al. (Kramar et al., 2016) quienes observaron que los morteros de AAS requieren mayor contenido de líquido que los morteros de AAFA para alcanzar una plasticidad determinada. Estos ensayos se llevaron a cabo con diferentes condiciones de preparación y diferentes relaciones árido/precursor y L/S a las utilizadas en este estudio, demostrándose nuevamente la influencia de todos estos factores en la reología de los morteros de AACMs.

En los morteros que presentan consistencia plástica se observa que los morteros de AAS y AAFA activados con disoluciones que contienen *waterglass* presentan un mayor valor de diámetro de torta y, por lo tanto, una trabajabilidad mayor que los correspondientes morteros de OPC (ver Figura 5.7). Es importante destacar el efecto que ejerce el *waterglass* en la reología de los morteros de AAS y AAFA. Como ya se ha indicado previamente en estado seco los morteros de OPC presentan, a una relación L/S dada, mayor fluidez que los morteros alcalinos; sin embargo, una vez alcanzado el estado plástico son los morteros de AAS-WG4 y AAFA-10M+15WG los que presentan mayor fluidez. Ello se puede justificar por el conocido efecto fluidificante del silicato sódico o *waterglass* en los sistemas cerámicos (Evcin, 2011; Yildiz et al., 1998), en el cual, los aniones silicato se adsorben sobre las partículas incrementando así su carga negativa, lo que conduce a la defloculación de las mismas.

Por tanto, los resultados obtenidos en este estudio parecen mostrar que el efecto fluidificante del *waterglass* se manifiesta cuando el mortero activado alcalinamente alcanza un estado plástico, pero no en morteros con consistencia más seca. En consistencia seca, parecen prevalecer otros factores asociados al empaquetamiento de las partículas y a las propiedades físicas de los precursores y activadores (viscosidad, tensión superficial, etc.), mientras que a elevadas relaciones L/S la fuerza iónica del medio es menor y por eso parecen ser más relevantes las repulsiones de tipo electrostático.

5.1.3.1.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante

En este apartado se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo a velocidad constante de 100 rpm para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 1:1, 2:1 y 3:1, y con relaciones L/S que varían desde 0.30 hasta 0.70 (ver Figuras 5.10 y 5.11).

En morteros de OPC (Figura 5.10) se puede observar que, para todas las relaciones árido/cemento, un aumento de la relación líquido/sólido va acompañado de una disminución en el valor del esfuerzo de cizalla, debido fundamentalmente al menor rozamiento existente entre partículas porque hay mayor líquido entre ellas y esto provoca una mayor fluidez en el mortero, incrementándose el efecto lubricante (Senff et al., 2009 y Banfill, 2006). El valor inicial del esfuerzo de cizalla para un mortero 2:1 de OPC (Figura 5.10-h) con relación L/S de 0.40 es de 1037 Pa, mientras que al aumentar la relación L/S a 0.60, el valor inicial del esfuerzo de cizalla es aproximadamente 12 veces menor (89.70 Pa). Este mismo efecto fue observado por Kwasny et al. (Kwasny, et al., 2015) que estudiaron la reología de pastas y morteros de OPC y encontraron que un incremento en la relación agua/cemento disminuía el valor del esfuerzo de cizalla, mientras que un aumento en el contenido del árido tenía un efecto opuesto, efecto también observado en esta Tesis Doctoral. Así pues, con respecto a la cantidad de árido utilizado en los morteros de OPC, se observa que en general, a una relación líquido/sólido fija, al aumentar el volumen de árido en la mezcla causa un incremento en el esfuerzo de cizalla (Figura 5.10-g-h-i). Así, por ejemplo, para morteros de OPC con una relación L/S de 0.55, el valor del esfuerzo de cizalla a los 15 minutos es de 63 Pa para un mortero 1:1; cuando la relación árido/cemento es de 2:1 y 3:1 el valor del esfuerzo de cizalla es 126 y 479 Pa, respectivamente.

La mayoría de las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla para los morteros de OPC (Figura 5.10-g-h-i) presentan una disminución del valor esfuerzo de cizalla con el tiempo y esto es debido a un proceso de defloculación o ruptura de flóculos. Al cabo de unos minutos el esfuerzo de cizalla es prácticamente constante hasta el final del ensayo. Este mismo efecto fue observado por Puertas et al. (Puertas, et al., 2014) en pastas de OPC con una relación L/S=0.5, mostrando por lo tanto un comportamiento de fluidificación por cizalla (*shear-thinning*), ya que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. En la Figura 5.10-i se observa que el mortero de OPC con la menor relación L/S (0.45) presenta gran variación en los valores del esfuerzo de cizalla con el tiempo, por tanto, tiene un comportamiento de flujo poco constante (Senff et al., 2009).

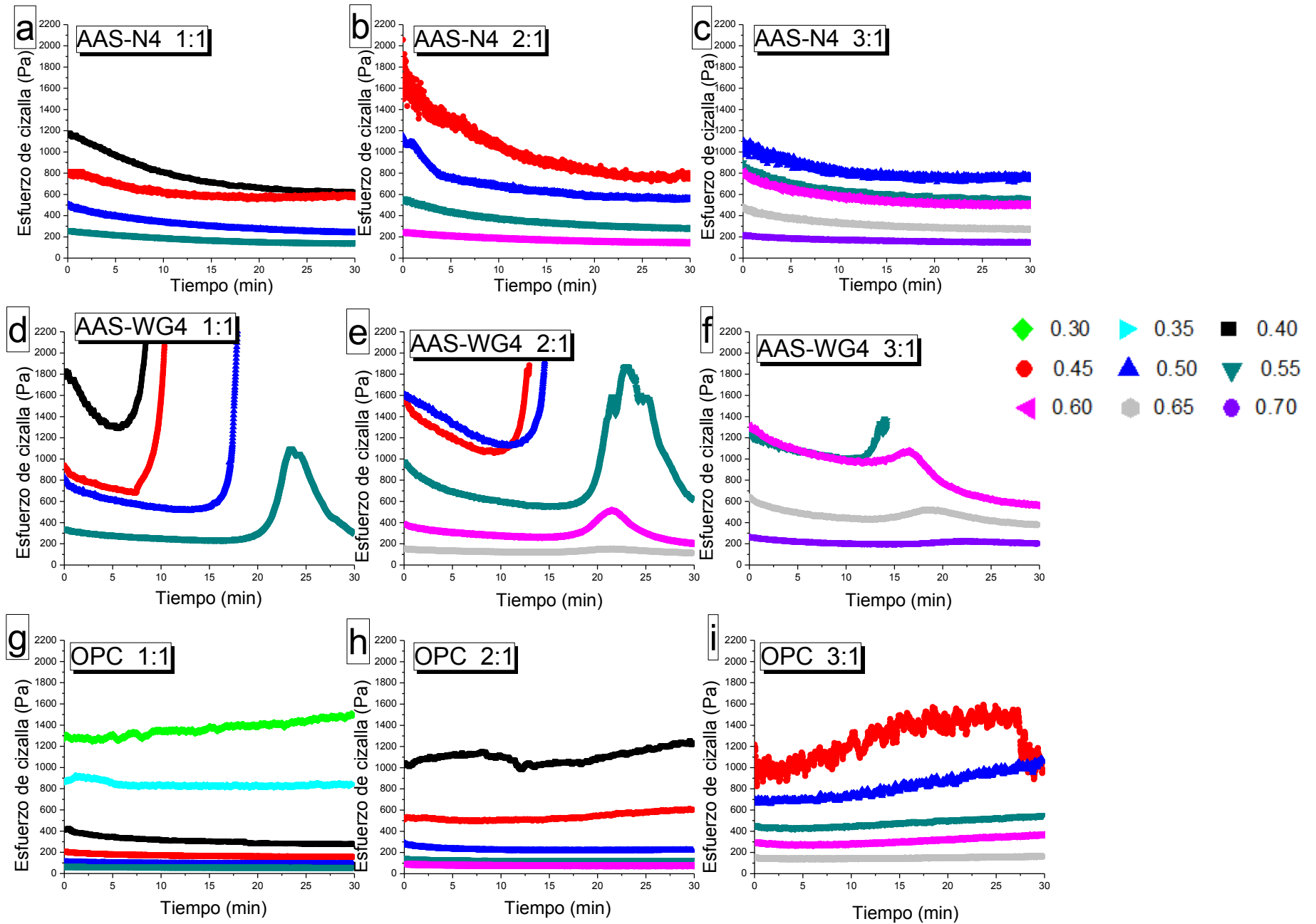


Figura 5.10 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cemento (OPC) y escorias activadas alcalinamente (AAS).

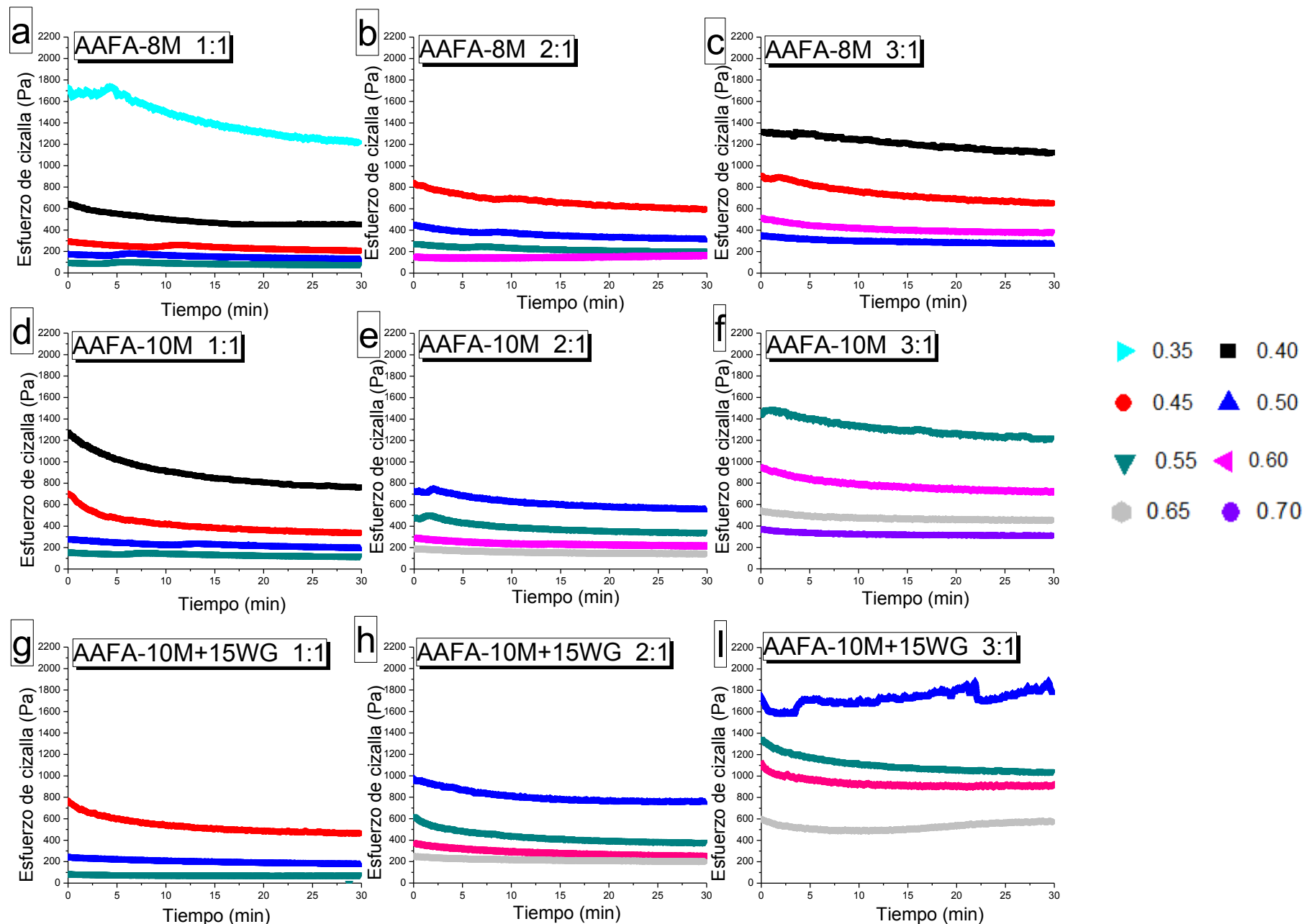


Figura 5.11 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cenizas activadas alcalinamente (AAFA).

A continuación, se ha estudiado el efecto de la naturaleza del precursor y de las disoluciones activadoras en los morteros de AACMs. La curva de evolución del esfuerzo de cizalla del mortero AAS-N4 (Figura 5.10-a-b-c) es comparable a la obtenida para el mortero de OPC; y además es similar a la obtenida en un estudio previo sobre pastas de cementos activados alcalinamente (Puertas, et al., 2014). Por otra parte, las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG4 (Figura 5.10-d-e-f) presentan una disminución inicial de esfuerzo de cizalla en los primeros minutos de ensayo. A continuación, se observa un incremento rápido del esfuerzo de cizalla, seguido de una disminución del mismo, sólo visible en algunas muestras. La intensidad de esta señal depende de la L/S empleada. Esta señal es similar a la obtenida en la evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas de estos cementos de escorias activadas con *waterglass* (Puertas et al., 2014-b). Es la primera vez que dicha señal se reproduce en morteros. Palacios et al. (Palacios et al., 2008) observaron esta misma señal en pastas de AAS e interpretaron que podía ser debido a una aglomeración de flóculos, probablemente, de tipo C-S-H. Hasta la fecha no se ha confirmado la formación de estos primeros productos de reacción, y es un tema abordado en esta Tesis Doctoral, cuyos resultados se muestran en el Capítulo 6.

La posible formación de un producto C-S-H u otro posible producto de reacción o aglomerado de partículas se estudia a través del ensayo a velocidad constante de los morteros AAS-WG4 1.5 a diferentes relaciones árido/escoria y a distintos tiempos dependiendo de la relación líquido/sólido empleada. En la Figura 5.10-d cuando la relación árido/escoria es 1:1, se observa que a relaciones líquido/sólido < 0.55 se incrementa el esfuerzo de cizalla, pero a continuación no disminuye. Esto puede ser debido a la formación de gran cantidad de flóculos de producto inicial formados, los cuales son imposibles destruir a la velocidad del experimento (100 rpm). Además, también se observa que, el aumento del esfuerzo de cizalla se produce a tiempos más cortos cuanto menor es la relación L/S (6.20, 7.60, 15.73 y 19.01 minutos cuando relación L/S es 0.40, 0.45, 0.50 y 0.55, respectivamente). En la Figura 5.12 se ha representado el tiempo al que se produce el incremento del esfuerzo de cizalla frente a la fracción de sólidos (en volumen) y se determina que el incremento del esfuerzo de cizalla se retrasa o acelera dependiendo de la concentración de sólidos (ver Figura 5.12). Asimismo, se aprecia que a una misma fracción de sólidos aumenta el tiempo al que se incrementa el esfuerzo de cizalla al aumentar la relación árido/escoria, siendo 12.5 minutos para un mortero 2:1 y 15.41 minutos para un mortero 3:1 a una fracción de sólidos de 0.72. Por tanto, cuanto mayor es la cantidad de escoria en el mortero, se produce antes el incremento del esfuerzo de cizalla.

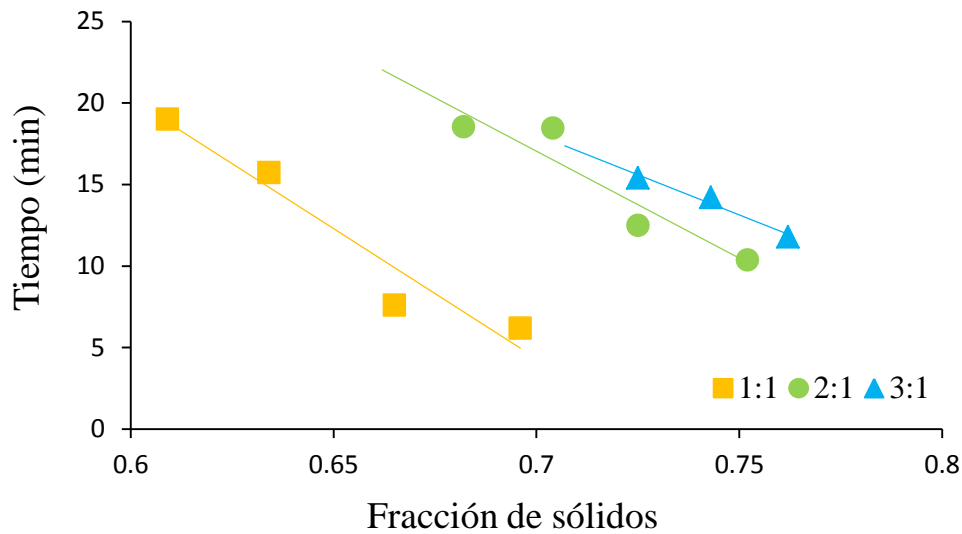


Figura 5.12 Tiempo al que se produce el incremento del esfuerzo de cizalla frente a la fracción de sólidos (en volumen) de AAS-WG4 para las diferentes relaciones árido/escoria (1:1, 2:1 y 3:1).

Al aumentar la relación árido/escoria a una misma relación L/S, la formación de ese posible producto o aglomerado es mayor ya que hay un incremento en el área bajo la curva (ver Figura 5.13); así, para la relación L/S=0.55 el porcentaje de área bajo la curva es de 31.59% en el mortero 1:1 (color naranja, ver Figura 5.13) y 80% para mortero 2:1 (color verde en Figura 5.13), por el contrario para el mortero 3:1 a esta relación L/S (color azul, ver Figura 5.13) el producto formado tiene una elevada solidez y las condiciones del ensayo reológico son insuficientes para romper los flóculos por lo que el ensayo se detiene por imposibilidad del equipo de vencer la resistencia de los aglomerados o flóculos.

Además, es importante señalar que en los morteros de escoria activados con *waterglass*, al aumentar la relación L/S se está disminuyendo la concentración de silicatos de la disolución (ver Tabla 5.1, valores de concentración de iones OH^- de la disolución activadora), lo cual afecta a la reactividad de la escoria y produce un retraso en la aparición de la señal.

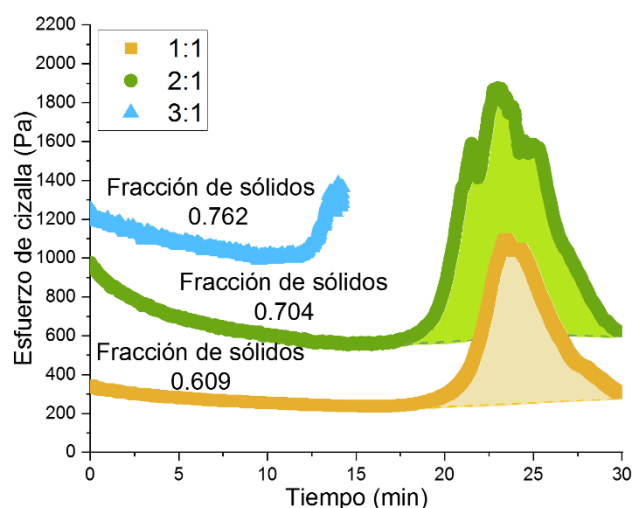


Figura 5.13 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo (a velocidad constante de 100 rpm) en los morteros de AAS-WG4 a una relación L/S=0.55 y diferente relación árido/escoria (1:1, 2:1, 3:1).

Las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAFA se muestran en la Figura 5.11. El comportamiento es muy similar al descrito para los morteros de OPC y AAS-N4. En el caso de los morteros de AAFA esa evolución del esfuerzo de cizalla con la relación L/S se asocia a las características físicas del activador (viscosidad, etc. ver Tabla 5.1), ya que la activación alcalina de la ceniza, en estas condiciones de temperatura ambiente, es prácticamente nula. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores (Vance et al., 2014 y Varga 2015); quienes concluyeron que a 25 °C las propiedades reológicas de estas pastas se veían influidas por la viscosidad de la disolución activadora (Palacios et al., 2019).

En la Figura 5.14 se ha representado el esfuerzo de cizalla frente al tiempo para todos los morteros de AAFA, a igualdad de fracción de sólidos (en volumen). Para los morteros de árido/ceniza 1:1 se ha fijado una fracción de sólidos de 0.66 mientras que la fracción de sólidos fijada para los morteros 2:1 y 3:1 ha sido 0.74 y 0.79, respectivamente. Cuando la fracción de sólidos es 0.66 (morteros 1:1) no se observa una gran diferencia en los valores del esfuerzo de cizalla en los diferentes morteros. Cuando aumentamos la fracción de sólidos a 0.74 (morteros 2:1) se observa que inicialmente hay una diferencia mayor en el esfuerzo de cizalla dependiendo de la disolución activadora utilizada, pero a lo largo del ensayo todos los morteros poseen un esfuerzo de cizalla parecido. Cuando la fracción de sólidos es 0.79 (morteros 3:1) se observan mayores diferencias entre los morteros de AAFA-8M, AAFA-10M y AAFA-10M+15WG. Los valores de esfuerzo de cizalla son más dispares, siendo el mortero de AAFA-10M+15WG el que presenta menor valor de esfuerzo de cizalla, observándose de nuevo el efecto fluidificante del *waterglass*.

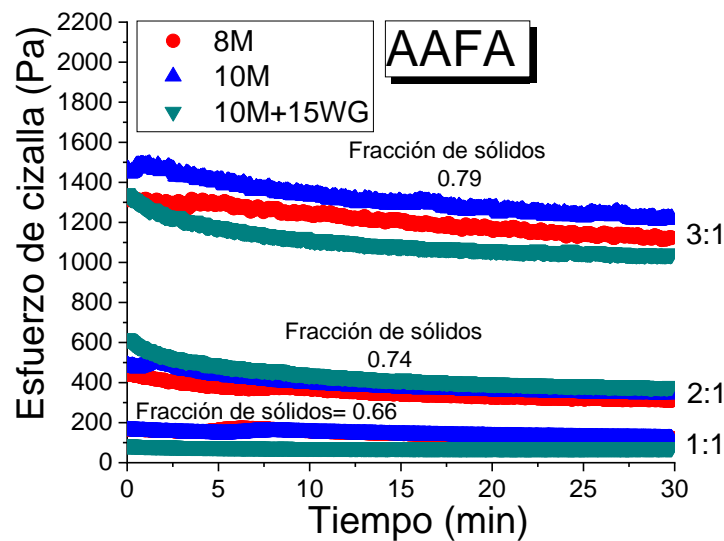


Figura 5.14 Variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros de cenizas activadas alcalinamente (AAFA) a igualdad de fracción de sólidos.

A partir de los resultados obtenidos, se ha considerado conveniente, por el comportamiento observado y por comparación con estudios previos, que todos los ensayos se realizaran en morteros con relación árido/ precursor o conglomerante 2:1. No se elige la relación árido/ precursor o conglomerante 3:1 (morteros normalizados), porque en estos morteros la proporción de árido es tres veces superior a la de pasta y esto puede originar que las medidas reológicas sean más dispares, debido al mayor rozamiento entre las partículas de árido por el defecto de cantidad de pasta existente entre ellas.

5.1.3.1.2.3. *Stress Growth Test (SGT)*

En la Tabla 5.12 se muestran los valores de esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$), obtenidos tras el ensayo de SGT realizado sobre los morteros 2:1. Los valores sombreados en amarillo representan los valores de $\tau_{\text{estático}}$ previos a que dicho mortero alcance el estado plástico. Estos valores de esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) se corresponden con el mínimo esfuerzo para iniciar el flujo desde el reposo. Los datos se han transformado a las unidades convencionales como se ha descrito previamente en el apartado 5.1.2 de este capítulo y en el Anexo A de la presente Tesis Doctoral.

Tabla 5.12 Valores esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.

L/S	L/S _T	AAS-N4 (Pa)	AAS-WG4 (Pa)	AAFA-8M (Pa)	AAFA-10M (Pa)	AAFA- 10M+15WG (Pa)	OPC (Pa)
0.40	0.13	-	-	-	-	-	1186.48
0.45	0.15	1167.90	446.86	338.33	-	-	305.85
0.50	0.16	276.79	84.09	98.34	289.61	269.13	157.43
0.55	0.18	127.30	34.73	49.62	98.34	36.72	71.45
0.60	0.20	77.86	19.31	24.09	50.88	8.21	42.85
0.65	0.22	-	14.98	-	26.71	4.87	-

Los resultados obtenidos muestran que en todos los morteros los valores de $\tau_{\text{estático}}$ disminuyen al aumentar la relación L/S. Este mismo resultado fue observado por Golaszewski et al. (Golaszewski et al., 2014) en morteros de OPC. Este comportamiento es debido a que la adición de agua reduce la concentración de sólidos (L/S_T) y, por tanto, las fricciones interparticulares, lo que deriva en una menor resistencia al flujo (Tattersall y Banfill, 1983). Por lo tanto, existe una relación directa entre la relación L/S y el esfuerzo umbral de cizalla estático.

Es importante destacar la similitud existente en los valores de $\tau_{\text{estático}}$ obtenidos para los morteros de AAS-N4 y los de OPC (ver Tabla 5.12). En los morteros de AAS-N4, al aumentar la relación L/S_T de 0.15 a 0.16 se observa una disminución del valor de $\tau_{\text{estático}}$ de 76% y en los morteros de OPC el mayor descenso en el valor del $\tau_{\text{estático}}$ se observa al aumentar la relación L/S_T de 0.13 a 0.15 con una disminución de 74%.

Si se comparan los valores de esfuerzo umbral de cizalla estático de los morteros de AAS-N4 y AAS-WG4 se observa la gran influencia que tiene la naturaleza de la disolución activadora en los valores obtenidos en este ensayo. Los menores valores de $\tau_{\text{estático}}$ se obtienen en el mortero AAS-WG4, a todas las L/S, frente al mortero de AAS-N4. Esto se puede deber al potencial efecto fluidificante, ya antes indicado, asociado al *waterglass*.

Los morteros de ceniza volante (AAFA) presentan, en general, valores de esfuerzo umbral de cizalla estático más bajos que los morteros de AAS y OPC, lo cual, muy probablemente, es debido a que, en estas condiciones de reacción (25 °C), únicamente están implicadas interacciones físicas interparticulares, ya que las cenizas volantes precisan de temperaturas superiores para su activación. El efecto fluidificante asignable al *waterglass*, en estas condiciones, no se manifiesta en el valor inicial. En estos morteros de AAFA-10M+15WG el descenso entre los dos primeros valores del $\tau_{\text{estático}}$ es del mismo orden (86%). Además, se comprueba que la naturaleza de la disolución activadora también es un factor determinante para

los morteros de AAFA. A igual relación L/S, la ceniza volante activada con una disolución de NaOH 10M (AAFA-10M) es el mortero que presenta un mayor valor de $\tau_{\text{estático}}$ debido a la alta viscosidad de la disolución (Palacios et al., 2019).

En la Figura 5.15 se observa la correlación entre el valor de $\tau_{\text{estático}}$ y el valor del diámetro de la torta obtenido para los morteros 2:1. Se observa que, independientemente del precursor o conglomerante y de la disolución activadora del mortero, cuanto mayor es el *spread* obtenido, menor es el valor del esfuerzo umbral de cizalla estático.

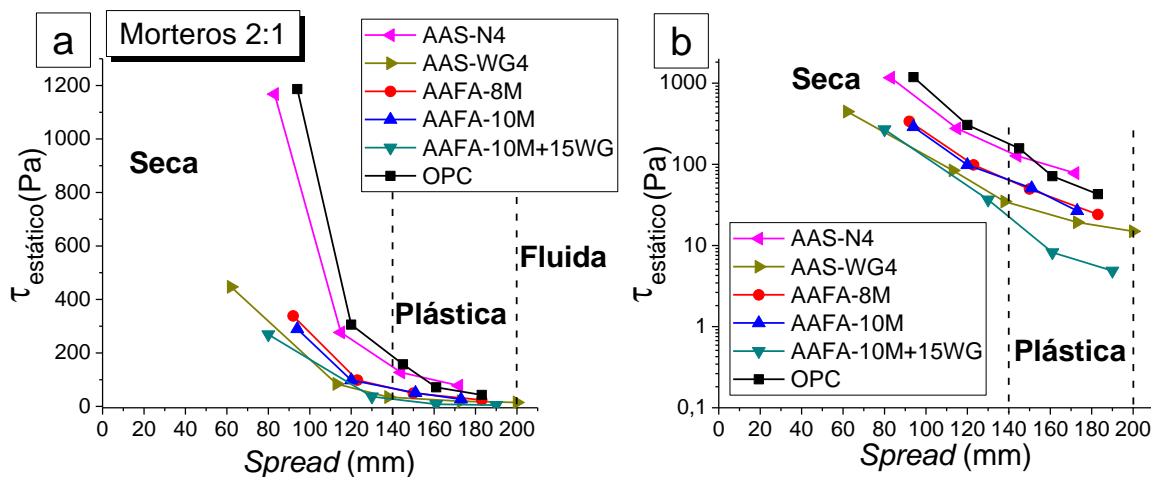


Figura 5.15 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático (Pa) frente al valor del diámetro de torta o spread (mm) para los morteros 2:1. a) Escala lineal de $\tau_{\text{estático}}$ b) Escala logarítmica de $\tau_{\text{estático}}$.

En morteros con consistencia seca (*spread* < 140 mm) y de acuerdo con los valores obtenidos de $\tau_{\text{estático}}$ (ver Tabla 5.11, Tabla 5.12 y Figura 5.15-a) se observan dos comportamientos diferentes y, por tanto, dos grupos de morteros:

- Los morteros AAS-N4 y OPC con valores de $\tau_{\text{estático}}$ iniciales elevados y muy similares entre ellos.
- Los morteros AAS-WG4, AAFA-8M, AAFA-10M y AAFA-10M+15WG con valores de $\tau_{\text{estático}}$ iniciales menores que el grupo anterior.

Estos resultados indican que, los morteros de AACMs utilizados en este estudio y en las condiciones de ensayo aplicadas (a excepción del AAS-N4), presentan menor resistencia a fluir desde el reposo que los morteros de OPC. Nuevamente los morteros de OPC y AAS-N4 manifiestan un comportamiento muy semejante.

Es importante resaltar que este ensayo se realiza en condiciones de reposo y los valores de diámetro de torta o *spread* se han obtenido tras proporcionar golpes en la mesa de sacudidas; de ahí la diferencia en los comportamientos descritos. Es especialmente significativa esa diferencia en los morteros que tienen *waterglass*, ya que en consistencia seca y en reposo, tienen una tendencia fácil a fluir, pero en esas mismas condiciones de consistencia seca y de movimiento (mesa de sacudidas) esa tendencia es mucho menor.

La Figura 5.15-a muestra que en todos los morteros el mayor descenso en los valores del esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) se obtiene en las relaciones L/S previas a alcanzar el estado plástico (valores sombreados en **amarillo** en la Tabla 5.12).

En condiciones de consistencia plástica (ver Figura 5.15-a), todos los morteros parecen mostrar un comportamiento muy similar. Para estudiar con más precisión la correlación existente entre $\tau_{\text{estático}}$ y el diámetro de la torta, en condiciones de consistencia plástica, se ha representado $\tau_{\text{estático}}$ en escala logarítmica (ver Figura 5.15-b) y se observa de nuevo que los morteros AAS-N4 y OPC presentan valores de $\tau_{\text{estático}}$ más elevados al resto de los morteros estudiados y que dichos valores son similares. Los morteros de AAFA activados con una disolución de NaOH exhiben un comportamiento similar, no se observándose diferencias al variar la concentración de la disolución. Los morteros activados con una disolución de *waterglass* presentan los menores valores de $\tau_{\text{estático}}$ de todos los morteros ensayados, siendo evidente el efecto fluidificante del silicato sódico.

En la Figura 5.16 se muestra la correlación entre el valor de $\tau_{\text{estático}}$ y el valor de la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Al reducirse la relación L/S o incrementarse la fracción de sólidos, disminuyen las distancias entre las partículas, por lo que las fuerzas de interacción entre partículas se incrementan, y por tanto, se incrementa el esfuerzo de cizalla umbral. En la Figura 5.16 se puede observar que un aumento en la fracción de sólidos no afecta de la misma manera al $\tau_{\text{estático}}$ que una disminución del mismo. En cada mortero, al aumentar la fracción de sólidos (menor relación L/S), nos encontramos en la región que presenta la pendiente más alta y, por tanto, pequeños cambios en la fracción de sólidos modifican mucho el valor de $\tau_{\text{estático}}$. Sin embargo, cuando disminuimos la fracción de sólido (mayor relación L/S), la pendiente es más ligera y variaciones en la fracción de sólidos conducen a pequeños cambios en el valor de $\tau_{\text{estático}}$. Los morteros de AAS-WG4 y AAFA muestran curvas con una pendiente menor que las de los morteros de AAS-N4 y OPC, por lo que una variación de la fracción de sólidos conduce a cambios menores en el valor de $\tau_{\text{estático}}$. Esto está demostrando que los morteros de AACMs (a excepción de AAS-N4) son más robustos frente al cambio de fracción de sólidos que los morteros de OPC.

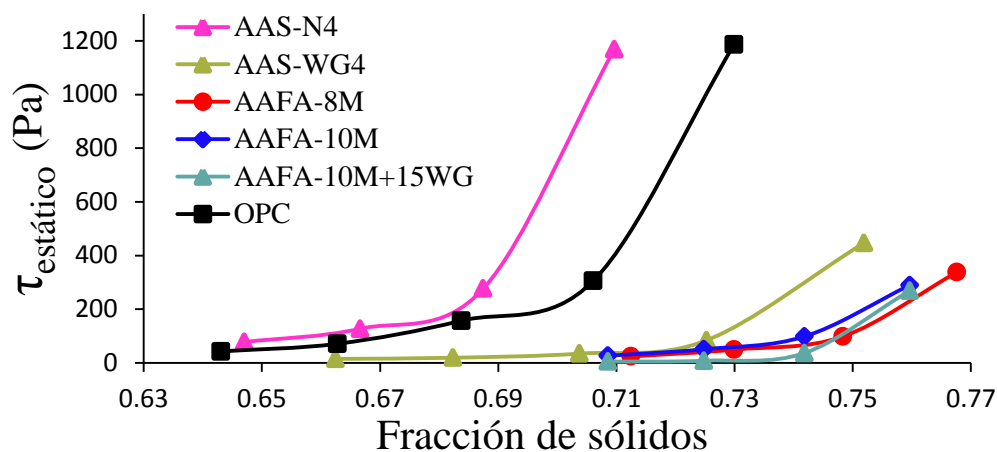


Figura 5.16 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático (Pa) frente a la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros 2:1.

5.1.3.1.2.4. Ensayo de Curva de Flujo: determinación del esfuerzo umbral de cizalla dinámico y la viscosidad plástica

En la Figura 5.17 se han representado, a modo de ejemplo (el resto de las figuras se muestran en el Anexo B), los valores de torque obtenidos en ensayo curva de flujo (FCT) para los morteros árido/precursor o conglomerante 2:1 y a una relación L/S_T de 0.18. Mediante un ajuste lineal por el modelo de Bingham (Ecuación 5.1) se han definido las variables g (N·mm) y h (N·mm·min). Gracias a los valores obtenidos para los coeficientes de calibración (Tabla 5.8) se han transformado los datos de g y h en los parámetros reológicos en unidades fundamentales: esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)) y viscosidad plástica (μ (Pa·s)).

Las Tablas 5.13 y 5.14 muestran, respectivamente, los valores del esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$) y la viscosidad plástica (μ) en unidades fundamentales.

En primer lugar, hay que destacar que todos los morteros de OPC se comportan como fluidos de Bingham. Este comportamiento reológico ya ha sido descrito por otros autores (Banfill, 2003; Senff et al., 2014; Chunran y Shicong, 2019).

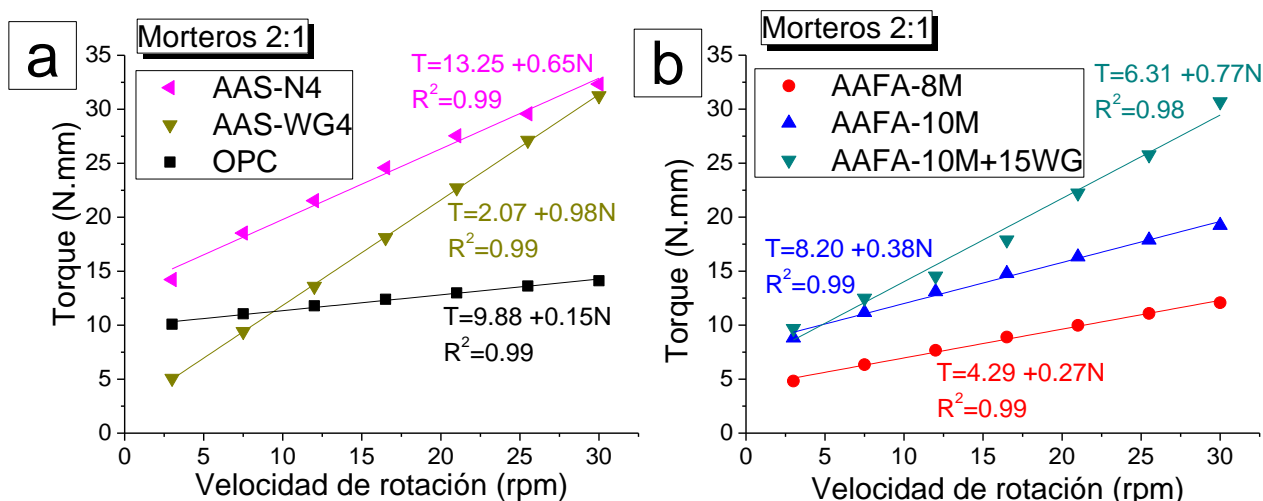


Figura 5.17 Curva de flujo (FCT) de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 y relación L/S_T de 0.18 con un ajuste lineal ($T = g + hN$) a) Morteros OPC, AAS-N4 y AAS-WG4 b) Morteros AAFA-8M, AAFA-10M y AAFA-10M + 15WG.

Tabla 5.13 Valores esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.

L/S	L/S_T	AAS-N4 (Pa)	AAS-WG4 (Pa)	AAFA-8M (Pa)	AAFA-10M (Pa)	AAFA-10M+15WG (Pa)	OPC (Pa)
0.40	0.13	-	-	-	-	-	225.10
0.45	0.15	550.07	48.27	178.54	-	-	217.88
0.50	0.16	187.93	19.22	73.17	154.18	59.18	149.31
0.55	0.18	119.54	18.67	38.70	73.98	56.93	89.14
0.60	0.20	78.49	16.87	20.57	40.15	3.70	49.53
0.65	0.22	-	8.39	-	21.65	3.25	-

Tabla 5.14 Valores viscosidad plástica (μ) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, en unidades convencionales.

L/S	L/S_T	AAS-N4 (Pa·s)	AAS-WG4 (Pa·s)	AAFA-8M (Pa·s)	AAFA-10M (Pa·s)	AAFA-10M+15WG (Pa·s)	OPC (Pa·s)
0.40	0.13	-	-	-	-	-	65.04
0.45	0.15	66.01	71.39	17.85	-	-	17.60
0.50	0.16	28.61	38.63	9.78	16.87	22.98	7.09
0.55	0.18	15.89	23.96	6.60	9.29	18.83	3.67
0.60	0.20	7.33	11.49	4.16	6.60	10.51	2.20
0.65	0.22	-	5.62	-	4.64	8.80	-

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 5.17 se deduce que el comportamiento reológico de los morteros de AAS se ajusta al modelo reológico de Bingham, independientemente de la naturaleza del activador. Estos resultados no coinciden plenamente con los obtenidos previamente por Palacios et al. (Palacios et al., 2008); quienes demostraron que cuando el activador era una disolución de *waterglass*, ese modelo se ajustaba mejor a sistema Herschel-Bulkley. Esas diferencias pueden ser debidas a las condiciones de ensayo (ciclos, rotor, reómetro, temperatura, etc.) (Banfill, 2003) y a la naturaleza de los precursores y activadores así como su concentración.

El comportamiento reológico de los morteros de AAFA se ajusta también a un modelo Bingham (ver Figura 5.17). Esto coincide con lo indicado por otros autores sobre pastas de AAFA (Palomo et al., 2005; Criado A. et al., 2009 y Varga, 2015).

Las Tablas 5.13 y 5.14 muestran los valores de $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ , respectivamente, obtenidos en este estudio. Se puede observar que al aumentar la relación L/S, ambos valores disminuyeron en todos los morteros, independientemente del precursor utilizado. Este resultado también fue observado tanto en pastas (Burgos-Montes et al., 2012 y Shaughnessy y Clark, 1988) como en morteros de OPC (Banfill, 1994 y Banfill, 1995), pero no hasta la fecha en morteros de AAMCs. De acuerdo con esos autores ese comportamiento era debido a que al aumentar el contenido de líquido, menor es la fracción de sólidos (ver Tabla 5.10), menor es el empaquetamiento entre las partículas y, por tanto, hay menor fricción entre las partículas.

Los morteros de OPC y de AAS-N4 exhibieron los valores más elevados de $\tau_{\text{dinámico}}$ (ver Tabla 5.13), siendo estos mismos morteros los que presentaban los mayores valores de $\tau_{\text{estático}}$ (ver Figura 5.15). Nuevamente, la presencia de *waterglass* (AAS-WG4) provocó una disminución muy significativa del valor de $\tau_{\text{dinámico}}$. Los morteros de AAFA presentan los valores de $\tau_{\text{dinámico}}$ más bajos, y, nuevamente, se observa el efecto fluidificante del *waterglass* en el mortero AAFA-10+15WG.

Como era de esperar los valores de μ de los morteros disminuyeron al aumentar la relación L/S (ver Tabla 5.14). Analizando los datos de dicha tabla se deduce que los mayores valores de μ (a la menor relación L/S) se registraron en los morteros de OPC y AAS, mientras que los morteros AAFA mostraron bajos valores de μ . Tattersal y Banfill (Tattersal y Banfill, 1983) relacionan la viscosidad plástica con el tamaño y la cantidad de flóculos formados, por tanto, estos resultados estarían indicando que en los morteros de OPC y AAS (2:1) se forman más flóculos que en los de morteros de AAFA, lo cual es coherente con la baja activación de la ceniza a temperatura ambiente; y, por el contrario, las mayores tasas de hidratación del OPC y activación de la escoria vítrea.

Al mismo tiempo, a una relación L/S dada, los valores de $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ de los morteros que contienen silicio en su disolución activadora fueron mayores que aquellos sin WG. En una relación L/S_T de 0.15, la viscosidad fue mayor en el mortero de AAS-WG4 (71.39) que en los morteros de AAS-N4 (66.01) y OPC (17.60), siendo estos valores coherentes con el menor diámetro de la torta o *spread* observado en estos sistemas de AAS-WG en estado seco (Figura 5.7-b).

En cualquier caso, hay que indicar que los valores de $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ obtenidos, y reflejados en las Tablas 5.13 y 5.14, corresponden a los obtenidos de acuerdo con las condiciones de ensayo utilizadas en este estudio (apartado 5.1.1.2), y variarán si las condiciones de composición y/o experimentales de ensayo de los morteros son diferentes.

La diferencia entre el $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ se relaciona con la tixotropía (González-Taboada, 2016; Qian y Kawashima, 2018). En la Figura 5.18 se ha representado $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la fracción de sólidos (en volumen) para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. El valor del esfuerzo umbral de cizalla estático se obtienen a través del ensayo de *Stress Growth Test* (Tabla 5.12), mientras que el valor del esfuerzo umbral de cizalla dinámico se obtiene ajustando la curva de flujo al modelo de Bingham (Tabla 5.13). Siempre el valor de $\tau_{\text{estático}}$ es más alto que el valor de $\tau_{\text{dinámico}}$, esto se debe a que el esfuerzo umbral de cizalla estático corresponde a una microestructura no perturbada e interconectada (estructura floculada, ver Figura 3.6-b), mientras que el esfuerzo umbral de cizalla dinámico corresponde a una microestructura desordenada (estructura defloculada, ver Figura 3.6-b), lo que produce un menor valor del esfuerzo umbral de cizalla (Barnes, 1997; Møller et al., 2006; Roussel et al., 2012-b). Por lo tanto, una mayor diferencia entre el esfuerzo umbral de cizalla estático y dinámico implica morteros más tixotrópicos (González-Taboada, 2016). A modo de recordatorio, un material tixotrópico es aquel que al aplicarle un esfuerzo de cizalla cambia la estructura del material, y tras eliminar el esfuerzo de cizalla recupera la estructura inicial. Por tanto, un mortero más tixotrópico presenta una mayor tasa de floculación (Roussel, 2006; Roussel, 2012-a) o un estado de mayor floculación. Materiales más tixotrópicos precisan de más tiempo para recuperar su estructura inicial (De Souza Mendes, 2009; Abedi et al., 2019).

En primer lugar, en la Figura 5.18 observamos que, para todos los morteros, el valor del ratio entre el $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ aumenta cuando se incrementa la fracción de volumen de sólidos. Este aumento es bastante leve para la fracción de volumen inferior al 0.70. Sin embargo, se encuentra que el valor del ratio entre el $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ aumenta bruscamente al acercarse a una fracción de volumen superior a 0.71. Esto quiere decir, que en consistencia más seca todos los morteros estudiados presentan un comportamiento tixotrópico de alto grado y los morteros se encuentran en un estado de mayor floculación que los morteros preparados con una mayor relación L/S.

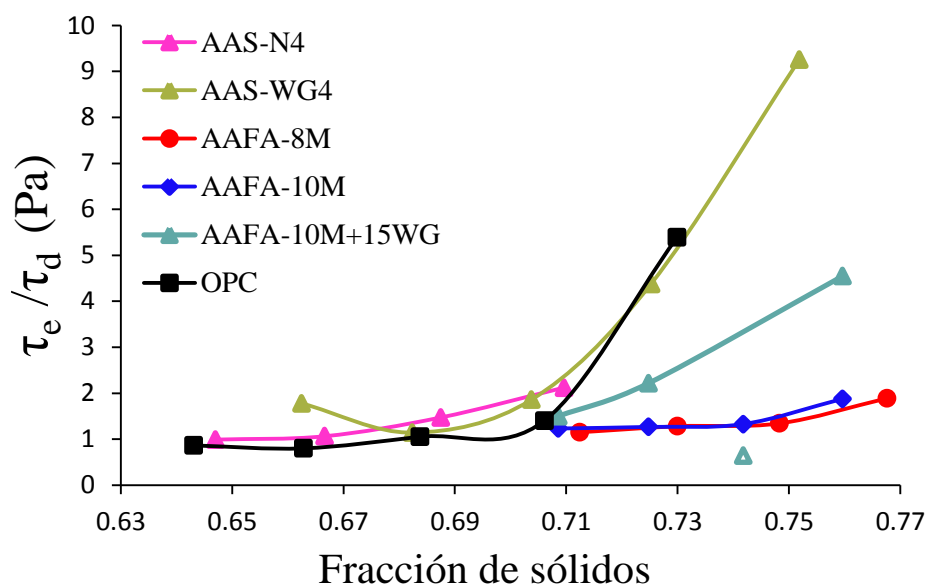


Figura 5.18 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la fracción de sólidos para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.

Además, los resultados (ver Figura 5.18) indican que cuando la fracción de sólidos es elevada (fracción de sólidos > 0.75 ; consistencia seca) el mortero AAS-WG4 presenta índices tixotrópicos ligeramente más altos que el resto de los morteros, seguido del mortero de AAFA-10M+15WG. Por el contrario, cuando la fracción de sólidos está en torno a 0.71 todos los morteros estudiados presentan un comportamiento tixotrópico muy similar, por lo que el estado de floculación de la estructura será equivalente.

Finalmente, los resultados además de confirmar la existencia de un comportamiento tixotrópico en los morteros OPC, AAS y AAFA, nos indican que, en consistencia seca, los morteros activados con *waterglass* (AAS-WG4 y AAFA-10M+15WG) presentan un estado de mayor floculación que en el resto de morteros de AACMs y de OPC.

5.1.3.1.2.5. Comportamiento mecánico de los morteros

Es sabido que unas óptimas propiedades reológicas de los morteros en estado fresco otorgan al material unas buenas propiedades en estado endurecido que se verán reflejadas en el comportamiento mecánico de dichos morteros. Por tanto, con el fin de poder estudiar la correlación existente entre las propiedades reológicas y las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs se han determinado los valores de resistencias mecánicas a flexión y compresión para los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 y estos valores se muestran en la Tabla 5.15.

En la Tabla 5.15 se observa que los morteros desarrollan bajas resistencias a flexión y compresión cuanto mayor es la relación de líquido debido a la alta porosidad que pueden desarrollar independientemente del precursor y del activador. En la Figura 5.19 se muestra la relación existente entre las resistencias compresión de los morteros 2:1 y la relación L/S (Figura 5.19-a) y los valores de diámetro de la torta o *spread* (Figura 5.19-b). Como era de esperar en ambas gráficas la evolución resistente de los morteros es muy similar.

Tabla 5.15 Resistencias mecánicas a flexión (A) y a compresión (B) de los morteros 2:1.

A)		Resistencias mecánicas a flexión					
L/S	L/S _T	AAS-N4 (MPa)	AAS-WG4 (MPa)	AAFA-8M (MPa)	AAFA-10M (MPa)	AAFA-10M+15WG (MPa)	OPC (MPa)
0.40	0.13	-	-	-	-	-	10.4±0.8
0.45	0.15	3.7±0.3	10.5±0.1	7.0±0.8	-	-	8.2±0.1
0.50	0.16	3.3±0.2	9.6±0.1	5.1±0.5	9.0±0.5	8.2±0.4	9.2±0.1
0.55	0.18	2.7±0.2	9.1±0.5	4.6±0.7	6.6±0.2	4.5±0.3	8.5±0.6
0.60	0.20	2.8±0.2	6.2±0.6	3.7±0.4	4.3±0.2	3.3±0.3	8.4±0.8
0.65	0.22	-	4.0±0.1	-	4.0±0.3	2.6±0.1	-

B)		Resistencias mecánicas a compresión					
L/S	L/S _T	AAS-N4 (MPa)	AAS-WG4 (MPa)	AAFA-8M (MPa)	AAFA-10M (MPa)	AAFA-10M+15WG (MPa)	OPC (MPa)
0.40	0.13	-	-	-	-	-	66.7±1.3
0.45	0.15	19.8±0.4	93.4±4.3	40.6±0.9	-	-	56.8±1.1
0.50	0.16	15.2±0.1	76.7±1.2	26.7±0.6	54.2±1.4	49.7±1.8	55.8±1.3
0.55	0.18	13.1±0.2	63.4±0.7	23.5±0.8	42.4±1.1	25.9±1.7	50.1±1.4
0.60	0.20	11.9±0.3	40.7±2.7	18.4±0.9	26.2±0.9	20.5±0.6	44.5±1.4
0.65	0.22	-	25.3±0.9	-	16.7±0.8	15.4±0.6	-

El análisis de esta Figura 5.19 muestra el comportamiento esperado y conocido para los morteros de OPC: a medida que aumenta la relación L/S (lo que supone un incremento en los valores del *spread*) las resistencias mecánicas sufren una disminución progresiva del orden del 40% cuando la L/S_T de los morteros de OPC va de 0.13 a 0.20. No se observa un descenso acusado de las resistencias mecánicas de los morteros de OPC al pasar de una consistencia seca a una plástica (ver Figura 5.19-b).

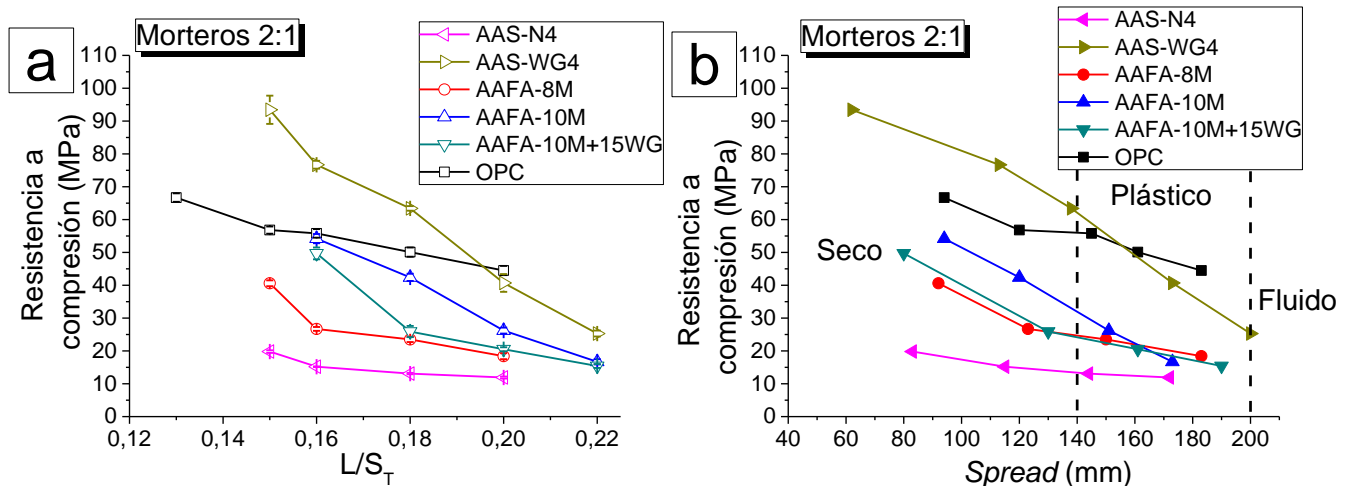


Figura 5.19 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros con relación árido/precursor de 2:1, ensayados a 7 días respecto a: a) La relación L/S_T y b) El valor de diámetro de la torta o spread obtenido.

En términos generales, los morteros 2:1 de AAS y AAFA evolucionan, al igual que los morteros de OPC, en el sentido de que al aumentar la relación L/S disminuyen las resistencias a compresión a los 7 días de ensayo (Tabla 5.15 y Figura 5.19-a). Sin embargo, se observan algunas diferencias entre los morteros de AAS y AAFA. Las resistencias mecánicas de AAS presentan una mayor dependencia de la naturaleza del activador que los morteros de AAFA (Fernández-Jiménez et al., 1999; Provis y Bernal, 2014; Provis et al., 2015). Las mayores resistencias mecánicas se obtienen en el mortero de AAS-WG4. A iguales relaciones L/S_T las resistencias de los morteros de AAS-WG4 son las más elevadas. Sin embargo, a la relación L/S_T 0.20 y 0.22, que se corresponden con morteros AAS-WG4 en estado plástico, las resistencias mecánicas descienden a valores inferiores a los presentados por los morteros de OPC (ver Figura 5.19-b). Es decir, una vez alcanzado el estado plástico, las resistencias mecánicas de los morteros de AAS-WG4 descienden de manera acusada, llegando a alcanzar menores valores que los correspondientes a morteros de OPC. Las menores resistencias se obtienen en el mortero de AAS-N4, en el que se observa una tendencia similar a la descrita previamente en el OPC;

descenso en las resistencias mecánicas del orden de un 40% cuando la L/S_T va desde 0.15 a 0.20, sin observarse un descenso acusado de las mismas al alcanzar la consistencia plástica.

Los morteros de AAS-WG4 y AAS-N4 alcanzan el estado plástico a igual relación L/S_T entre 0.18 y 0.20, pero las resistencias mecánicas del mortero AAS-WG4 son un 86% más elevadas que las obtenidas en el mortero AAS-N4. El buen comportamiento mecánico de los morteros de AAS-WG4 se debe a la formación de una nano y microestructura muy compactada y microporosa asociada a la formación de unos productos C-A-S-H altamente polimerizados (Puertas et al., 2004). En los morteros de AAS-N4 las microestructuras desarrolladas son mucho más porosas pese a la formación de productos C-A-S-H, estos tienen unas estructuras menos polimerizadas que los productos formados en las pastas de AAS-WG4 (Fernández-Jiménez et al., 2003; Richardson, 2014; Puertas et al., 2011; Myers et al., 2013; Schneider et al., 2001).

El análisis de la Figura 5.19-b muestra que, a diferencia de lo descrito en los morteros de AAS, los morteros de AAFA (con distintos activadores y concentraciones) y a valores de diámetro de la torta (*spread*) similares, tienen resistencias mecánicas del mismo orden. Este fenómeno se agudiza cuando los morteros alcanzan el estado plástico. Estos resultados parecen indicar que estos morteros de AAFA tienen una mayor “robustez” que los de AAS en las condiciones de ensayo utilizadas en este estudio. Probablemente el proceso de curado durante las primeras 20h a 85 °C y en morteros de igual plasticidad conduzcan a materiales de similares nano y microestructuras asociadas fundamentalmente a la formación de productos tipo N-A-S-H y zeolitas. (Palomo et al., 2014; Shi et al., 2011; Kwan y Li, 2013.)

Estos resultados parecen mostrar que los morteros de OPC y AAS-N4 tienen un comportamiento muy similar tanto en la evolución en los valores del *spread* como en las resistencias mecánicas. Por otra parte, los morteros de AAS-WG4 y en mucha menor medida los de AAFA presentan modificaciones más acusadas tanto en incremento del valor del diámetro de la torta como en descenso de resistencias mecánicas que los morteros de OPC. Este comportamiento más sensible, es especialmente significativo en los morteros de AAS-WG4. Por lo tanto, es necesario que las condiciones de puesta en obra de estos sistemas alcalinos estén más controladas que los sistemas de OPC, pues pequeñas variaciones en las relaciones L/S afectan de manera más intensa tanto al *spread* inicial como a las resistencias mecánicas en estado endurecido.

En la Figura 5.20 se muestra la relación existente entre las resistencias compresión a los 7 días de ensayo de los morteros 2:1 y la fracción volumétrica de sólidos y su ajuste lineal. Todos los morteros presentan un aumento de la resistencia a compresión al aumentar la fracción de sólidos. Asimismo, todos los morteros presentan una relación lineal entre la fracción de sólidos

del mortero y la resistencia a compresión. Los morteros de OPC y de AAS-N4 presentan las pendientes más pequeñas del ajuste lineal, por lo que un gran cambio en la fracción de sólidos modifica poco el valor de la resistencia a compresión. Los morteros que tienen en la disolución activadora *waterglass* presentan en su ajuste lineal pendientes muy grandes, por lo que pequeñas modificaciones de la fracción de sólidos dará como resultado grandes variaciones en el valor de la resistencia a compresión.

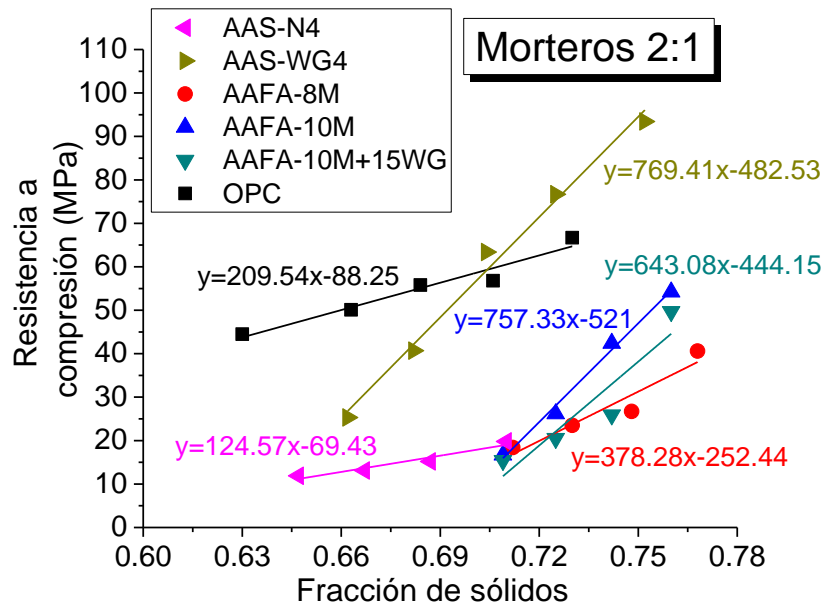


Figura 5.20 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros con relación árido/precursor o conglomerante de 2:1, ensayados a 7 días respecto a la fracción de sólidos en volumen.

A continuación, se presentan los resultados más novedosos y relevantes obtenidos del estudio del efecto de la naturaleza del precursor y naturaleza y concentración del activador, así como del contenido de árido en la trabajabilidad y en el comportamiento reológico y mecánico de los morteros de AACMs.

- La trabajabilidad y las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs son más sensibles a los cambios en la relación L/S y a la cantidad de árido que los morteros de OPC. Asimismo, dichos parámetros presentan una mayor dependencia de la naturaleza del activador en los morteros de AAS que en los morteros AAFA. En morteros AACMs activados con *waterglass* con consistencia plástica, dicho activador manifiesta un efecto fluidificante, no observándose dicho efecto en morteros de consistencia seca. Respecto a las resistencias mecánicas, en consistencia seca, las mejores resistencias mecánicas se obtienen para el mortero AAS-WG4, sin embargo, una vez alcanzado el estado plástico, las resistencias mecánicas de los morteros de AAS-WG4 descienden de manera acusada, llegando a alcanzar menores valores que los correspondientes a morteros de OPC.
- En las condiciones de ensayo aplicadas, se concluye que los morteros de AACMs (a excepción del AAS-N4) presentan menor resistencia a fluir desde el reposo que los morteros de OPC.
- Los ensayos reológicos de aplicación de una velocidad de cizalla constante en el tiempo concluyen que los morteros de AAS-WG presentan un comportamiento reológico muy diferenciado al resto de morteros estudiados. Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla obtenidas exhiben una señal cuya intensidad y tiempo de aparición dependen de las relaciones L/S y árido/escoria empleadas. Es importante señalar que es la primera vez que se observa esta señal en morteros de AACMs.
- Los resultados reológicos confirman la existencia de un comportamiento tixotrópico en los morteros de AACMs y de OPC. En consistencia seca, el empleo de *waterglass* como activador alcalino incrementa la tixotropía de los morteros de ceniza y escoria activada alcalinamente presentando un estado de mayor floculación con respecto al resto de morteros de AACMs y de OPC.

A raíz de estos resultados, se decide centrar las siguientes investigaciones en los morteros con relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Además, se decide excluir de las siguientes investigaciones a los morteros de AAS-N4 debido a la similitud de los resultados obtenidos con los morteros de OPC. Asimismo, se excluyen los morteros AAFA-8M y AAFA-10M+15% WG, por la semejanza en los resultados obtenidos con AAFA-10M y AAS-WG, respectivamente.

Es importante señalar que la mayoría de los estudios del comportamiento reológico de morteros sólo se han centrado en estudiar los morteros de OPC, siendo la primera vez que se examina el efecto de la granulometría del árido en los morteros de AACMs.

5.1.3.2. Efecto de la granulometría del árido en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs

5.1.3.2.1. Materiales

Los precursores utilizados en este apartado de la presente Tesis Doctoral han sido los mismos que en el apartado anterior: una escoria vítrea de horno alto y una ceniza volante procedente de una central térmica de carbón. Como material de referencia se ha utilizado un cemento Portland CEM I 52.5R. La escoria se activó con una disolución de *waterglass* con un contenido del 4 % de Na₂O en masa de escoria y una relación SiO₂/Na₂O de 1.5. La ceniza volante se activó con una disolución 10M de NaOH. La preparación de los morteros se llevó a cabo según lo indicado en el apartado 5.1.1.1, en este capítulo. Es importante señalar que todos los morteros se realizaron utilizando una relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Las dosificaciones de los morteros ensayados se muestran en la Tabla 5.4.

El objetivo de este apartado fue estudiar el efecto de la granulometría del árido en el comportamiento reológico de morteros AACMs. Para ello se utilizó un árido de naturaleza silícea (S) normalizado (DIN EN 196-1) (cuya caracterización química, física y mineralógica ya fue descrita en el apartado 4.2.2 del Capítulo 4). Se realizó un tamizado diferencial manual para tener diferentes diámetros máximos de árido, fijando los siguientes valores máximos (Dmax): Dmax 2 mm, Dmax 1 mm y Dmax 0.5 mm. La distribución granulométrica de dicho árido tras el tamizado manual se muestra en la Tabla 5.16 y en la Figura 5.21. Se observa que el árido Dmax 2 mm presenta un amplio rango de tamaños (con distribución granulométrica variada) mientras que Dmax 0.5 mm exhibe partículas más pequeñas, con una menor variedad de tamaños.

Tabla 5.16 Distribución del tamaño de partícula del árido silíceo (S), mediante tamizado diferencial manual.

Tamiz (mm)	<i>Masa retenida (%)</i>		
	<i>Árido silíceo</i>		
	Dmax 2 mm	Dmax 1 mm	Dmax 0.5 mm
2	0.00	0.00	0.00
1	33.47	0.00	0.00
0.5	32.64	49.14	0.00
0.212	13.17	19.79	38.86
0.125	15.48	23.27	45.68
0.063	4.27	6.40	12.66
0.045	0.97	1.40	2.80

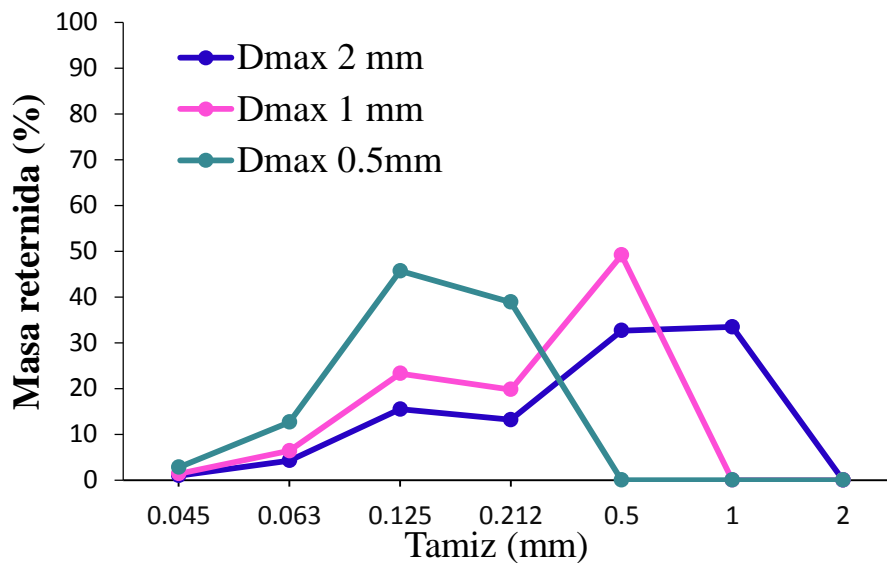


Figura 5.21 Distribución del tamaño de partícula del árido silíceo (S) con diferente diámetro máximo de árido (Dmax 2 mm, Dmax 1 mm y Dmax 0.5 mm) mediante tamizado diferencial manual.

En la Tabla 5.17 se muestran los resultados de los valores de humedad, adsorción de agua, densidad, densidad aparente y el porcentaje de huecos (EN 1097-3 y EN 1097-6) del árido silíceo S con diferente diámetro máximo de árido.

Cabe destacar que cuanto mayor es el diámetro máximo, menor es el contenido de huecos. Esto es debido a que en el árido denominado Dmax 2 mm tenemos una amplia distribución granulométrica (ver Tabla 5.16) y las partículas más pequeñas pueden llenar el espacio entre partículas más grandes, haciendo que el espacio interparticular entre las partículas del árido disminuya significativamente, y por tanto el porcentaje de huecos o poros sea menor (De Larrard, 1999), a causa de un empaquetamiento de las partículas más compacto. Por tanto, el árido denominado Dmax 2 mm es un árido bien graduado.

Tabla 5.17 Humedad, absorción de agua, densidad, densidad aparente y porcentaje de vacíos intergranulares (EN 1097-3 y EN 1097-6) del árido silíceo con diferente granulometría.

Árido	Fracción granulométrica ensayada (mm)	Humedad (%)	Absorción de agua (%)	Densidad (g/ml)	Densidad aparente (g/ml)	Huecos (% vacíos)
Silíceo (S)	Dmax=2 mm	0.07	0.08	2.64	1.68	36.36
	Dmax=1 mm	0.07	0.08	2.63	1.60	39.16
	Dmax=0.5 mm	0.07	0.09	2.59	1.46	43.63

En la Tabla 5.18 se muestra la nomenclatura utilizada en los morteros preparados en esta fase del estudio.

Tabla 5.18 Nomenclatura de los morteros preparados con árido silíceo con diferente granulometría.

	Árido silíceo		
	Dmax 2 mm	Dmax 1 mm	Dmax 0.5 mm
AAS-WG	AAS-WG-2S	AAS-WG-1S	AAS-WG-0.5S
AAFA-10M	AAFA-10M-2S	AAFA-10M-1S	AAFA-10M-0.5S
OPC	OPC-2S	OPC-1S	OPC-0.5S

5.1.3.2.2. Resultados y discusión

A continuación, se analiza el efecto que tiene la granulometría del árido sobre las propiedades reológicas y mecánicas en los morteros de AACMs. Para ellos se han evaluado los siguientes factores:

- ✓ Relación L/S
- ✓ Densidad del mortero en estado fresco y en estado endurecido
- ✓ Densidad de empaquetamiento (ϕ) del mortero
- ✓ Parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ)
- ✓ Resistencias mecánicas

5.1.3.2.2.1. Efecto en la relación líquido/sólido de los morteros

En la Tabla 5.19 se muestra la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o *spread* de 150 ± 10 mm) y la densidad en estado fresco de todos morteros (EN 1015-6). Independientemente de la naturaleza y granulometría del árido, los morteros de AACMs demandan mayor relación L/S que los morteros de OPC para alcanzar la consistencia plástica (ver Figura 5.22). Además, debido a la alta superficie específica de la ceniza volante (ver Tabla 4.2) y a la elevada densidad de la disolución activadora empleada (ver Tabla 5.1), los morteros AAFA-10M demandan más líquido, para alcanzar la consistencia plástica, que los morteros de AAS-WG.

Tabla 5.19 Valores de la relación L/S, *spread* y densidad en estado fresco para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula.

Árido silíceo	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
Dmax (mm)	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)
2	0.56	151	2242	0.60	151	2184	0.52	150	2192
1	0.57	155	2195	0.62	149	2174	0.53	152	2181
0.5	0.65	157	2182	0.71	151	2122	0.58	150	2118

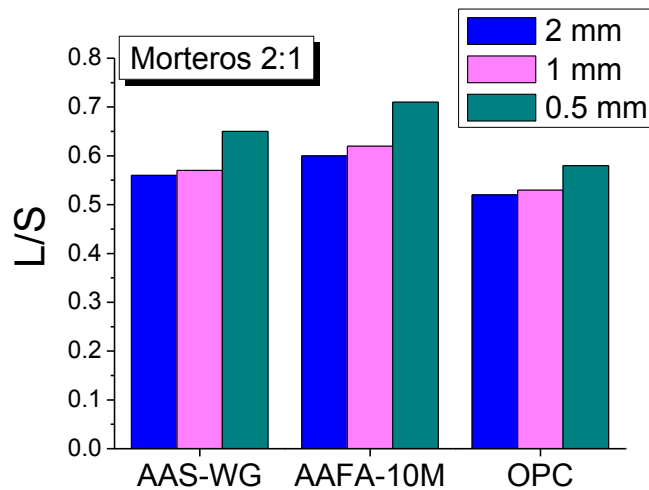


Figura 5.22 Valor de la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o spread de 150 ± 10 mm).

Cuánto menor es el diámetro máximo de partícula del árido silíceo utilizado, mayor es la cantidad de líquido necesaria para obtener una consistencia plástica y, por tanto, mayor es la relación L/S (ver Tabla 5.19 y Figura 5.22). Este efecto también fue observado por otros autores (Lim et al., 2013; Reddy y Gupta, 2008; Celik y Marar, 1996; Harini et al., 2012; Hu y Wang, 2007), y se debe al aumento de la superficie específica del árido al disminuir el tamaño del mismo. Además, se observa que al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido de 2 mm a 0.5 mm el incremento de la relación L/S para los morteros de AAS-WG y de AAFA-10M es de 13.8 y 15.5% respectivamente, mientras que para los morteros de OPC el incremento es del 10.3%. Estos resultados parecen mostrar que los morteros de AACMs son más sensibles a la variación del tamaño del árido que los morteros de OPC. Del mismo modo Alonso et al. (Alonso et al., 2017) concluyeron que la trabajabilidad de los morteros de AAS y AAFA era más sensible a los cambios en la relación L/S y la cantidad de árido que los morteros de OPC.

En la Tabla 5.19 también se observa que la densidad de los morteros en estado fresco disminuye ligeramente al utilizar un árido con menor diámetro máximo de partícula, independientemente del precursor o conglomerante utilizado, puesto que se ha aumentado el contenido de líquido en la mezcla. Así pues, al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido de 2 mm a 0.5 mm el valor de la densidad en estado fresco del mortero de OPC disminuye un 3.4%, siendo este descenso de aproximadamente 2.7% para los morteros de AACMs. Además, se observa que los morteros de AAS-WG presentan el valor más alto de densidad en estado fresco, independientemente del Dmax del árido utilizado, mientras que los morteros de AAFA-10M exhiben la densidad más baja.

La densidad de empaquetamiento (*packing density*) es un parámetro fundamental para el estudio, comprensión y mejora de las propiedades reológicas y mecánica de los morteros. Varios autores (Hu y Wang, 2007; Cortes et al., 2008; Kwan y Fung, 2009; Hafid et al., 2016) han estudiado en morteros de OPC el efecto que tiene la densidad de empaquetamiento en las propiedades reológicas y mecánicas, así como en la durabilidad del producto final. Por tanto, surge la necesidad de evaluar la densidad de empaquetamiento en los morteros de AACMs para poder correlacionar los valores obtenidos con los parámetros reológicos y las resistencias mecánicas.

Es sabido que la densidad del empaquetamiento está relacionada con la forma, la textura y la granulometría de los áridos (Nel Quiroga y Fowler, 2004; Harini et al., 2012; Hu y Wang, 2007), es por ello por lo que se ha calculado la densidad de empaquetamiento (ϕ) de cada mortero (ver Ecuación 5.4), en condiciones húmedas. Se ha determinado el volumen de sólidos (V_s) en el mortero (de acuerdo con la Ecuación 5.6) y el contenido de vacíos o huecos (ver Ecuación 5.7) en el mismo de acuerdo a la bibliografía (Kwan y Fung, 2009; Wong, y Kwan, 2008; Diederich et al., 2012). En las Ecuaciones 5.4 y 5.7 se determina V al volumen total que ocupa el mortero (calculado mediante Ecuación 5.5) y V_s al volumen de sólidos que se calcula mediante la Ecuación 5.6, donde M es la masa del mortero, ρ_w es la densidad de la disolución correspondiente (alcalina o agua), u_w es la relación L/S en volumen, ρ_α es la densidad del material cementante, R_α es la relación volumétrica del material cementante con respecto al contenido total de sólidos, ρ_β es la densidad del árido, R_β es la relación volumetría del árido con respecto al contenido total de sólidos.

$$\phi = \frac{V_s}{V} = \frac{1}{1 + \text{huecos}}$$

Ecuación 5.4

$$V = \frac{M}{\rho_{\text{mortero}}} = V_s + \text{huecos}$$

Ecuación 5.5

$$V_s = \frac{M}{\rho_w \cdot u_w + \rho_\alpha \cdot R_\alpha + \rho_\beta \cdot R_\beta}$$

Ecuación 5.6

$$\text{Ratio vacío o huecos} = \frac{V - V_s}{V_s}$$

Ecuación 5.7

Los resultados obtenidos de ϕ , V_s y contenido de vacíos o huecos de los morteros se muestran en la Tabla 5.20 e indican que la densidad de empaquetamiento disminuye cuanto mayor es el contenido de árido fino ($D_{\max} = 0.5 \text{ mm}$). Este mismo resultado fue observado por Kwan y McKinley (Kwan y McKinley, 2014) en morteros y hormigones de OPC. De acuerdo con el modelo de empaquetamiento (*Compressible Packing Model (CPM)*) (de Larrard, 1999), el efecto de la densidad de empaquetamiento tiene una importancia creciente para tamaños más pequeños de partícula. Tal como explicó Powers (Powers, 1968), la pasta de cemento debe llenar primero los vacíos entre las partículas de árido y la pasta de "exceso" dispersará las partículas de los áridos con una fina capa de pasta que rodea cada partícula de árido y lubrica el mortero. En general, cuanto mayor sea la densidad de empaquetamiento, menor será el contenido de huecos a llenar y mayor será la cantidad de pasta de "exceso" utilizada para lubricar el mortero.

En la Figura 5.23 se comparan los resultados de densidad de empaquetamiento (ϕ) y valores de la ratio de vacíos o huecos (Tabla 5.20). Estos datos están indicando que los morteros AACMs presentan mayor densidad de empaquetamiento que los morteros de OPC, independientemente de la granulometría del árido silíceo, siendo los morteros de AAFA los que poseen un mayor valor de ϕ y un menor valor de ratio de vacíos, debido a la forma esférica de las partículas de ceniza volante. Kwan y Mora (Kwan y Mora, 2001) concluyeron que una alta densidad de empaquetamiento conducía a una relación de vacíos menor y, por tanto, era necesaria una menor cantidad de pasta de cemento.

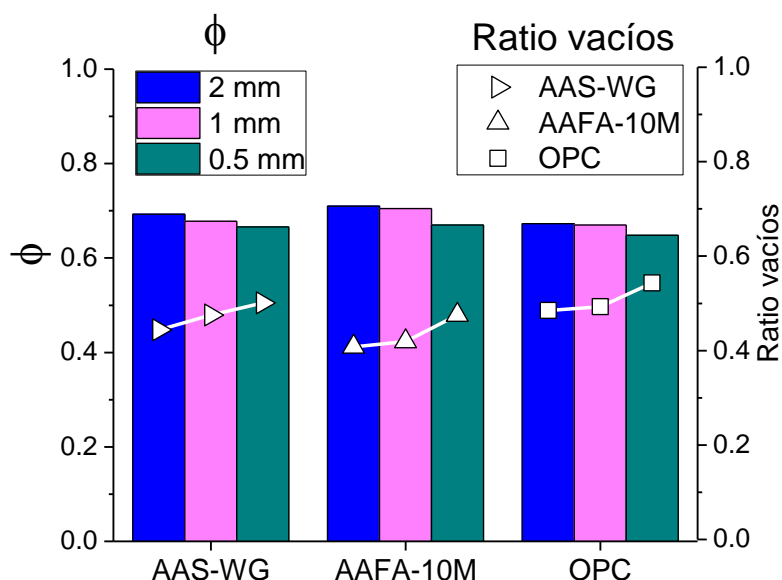


Figura 5.23 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ) y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente granulometría.

Tabla 5.20 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ), valores de la ratio de vacíos o huecos y el valor del volumen de sólidos (V_s) para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula.

Árido silíceo	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
Dmax (mm)	ϕ	Ratio vacíos	Vs (ml)	ϕ	Ratio vacíos	Vs (ml)	ϕ	Ratio vacíos	Vs (ml)
2	0.693	0.444	238.26	0.710	0.408	244.28	0.673	0.485	231.58
1	0.678	0.475	233.19	0.705	0.419	242.42	0.670	0.493	230.37
0.5	0.666	0.501	229.17	0.678	0.475	233.19	0.648	0.543	222.98

Además, se observa que los morteros de AACMs son igual de sensibles que los morteros de OPC a la variación del tamaño del árido respecto a la densidad de empaquetamiento ya que al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido de 2 mm a 0.5 mm el valor de ϕ decrece en un 3.90 y 4.50% para los morteros de AAS-WG y de AAFA-10M, respectivamente, y esta disminución es del 3.72% para los morteros de OPC. Sin embargo, la variación del valor de la ratio de vacíos o huecos respecto a la disminución Dmax del árido de 2 mm a 0.5 mm es superior en los morteros de AAFA-10M (14.11%) que en los morteros de AAS-WG (11.38%) y OPC (10.68%).

A través del análisis de los resultados obtenidos para los morteros de AACMs se puede concluir que, al igual que ocurría en los morteros de OPC, al aumentar el contenido de árido fino (y no tener una amplia distribución granulométrica) la densidad de empaquetamiento disminuye y aumenta el ratio de vacíos o huecos. Asimismo, se puede concluir que, los morteros AACMs presentan mayor densidad de empaquetamiento que los morteros de OPC siendo los morteros de AAFA los que poseen un mayor valor de ϕ y un menor valor de ratio de vacíos. También se ha evaluado que los morteros de AACMs y de OPC son igual de sensibles a la variación del tamaño del árido respecto a la densidad de empaquetamiento. Por último, es importante señalar que no existen trabajos hasta la fecha en los que se haya calculado y evaluado la densidad de empaquetamiento en los morteros de AACMs, siendo este estudio clave para el diseño de los futuros morteros y hormigones cementos activados alcalinamente, para una utilización óptima y apropiada de estos materiales.

5.1.3.2.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante

En la Figura 5.24 se ha representado la evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo a velocidad constante de 100 rpm para los morteros de AAS, AAFA y OPC con relación árido/precursor o conglomerante 2:1, variando el diámetro máximo del árido silíceo.

Independientemente del precursor o del conglomerante, un aumento del diámetro de partícula del árido (lo que implica una amplia distribución granulométrica del árido, ver Tabla 5.16) va acompañado de una disminución en el valor inicial del esfuerzo de cizalla debido al menor rozamiento existente entre las partículas. Además, a mayor diámetro máximo de partícula del árido, los morteros presentan una mayor fluidez inicial, debido al menor ratio de vacíos o huecos existentes (Tabla 5.20) y, por tanto, aumenta el contenido de pasta de cemento que hay entre las partículas del árido y se produce un mayor flujo en estos morteros. Hu (Hu, 2005) observó este mismo comportamiento y concluyó que morteros de OPC con áridos de diámetros de partícula menor mostraban una menor fluidez debido a una menor densidad de empaquetamiento y, por tanto, un mayor contenido de huecos.

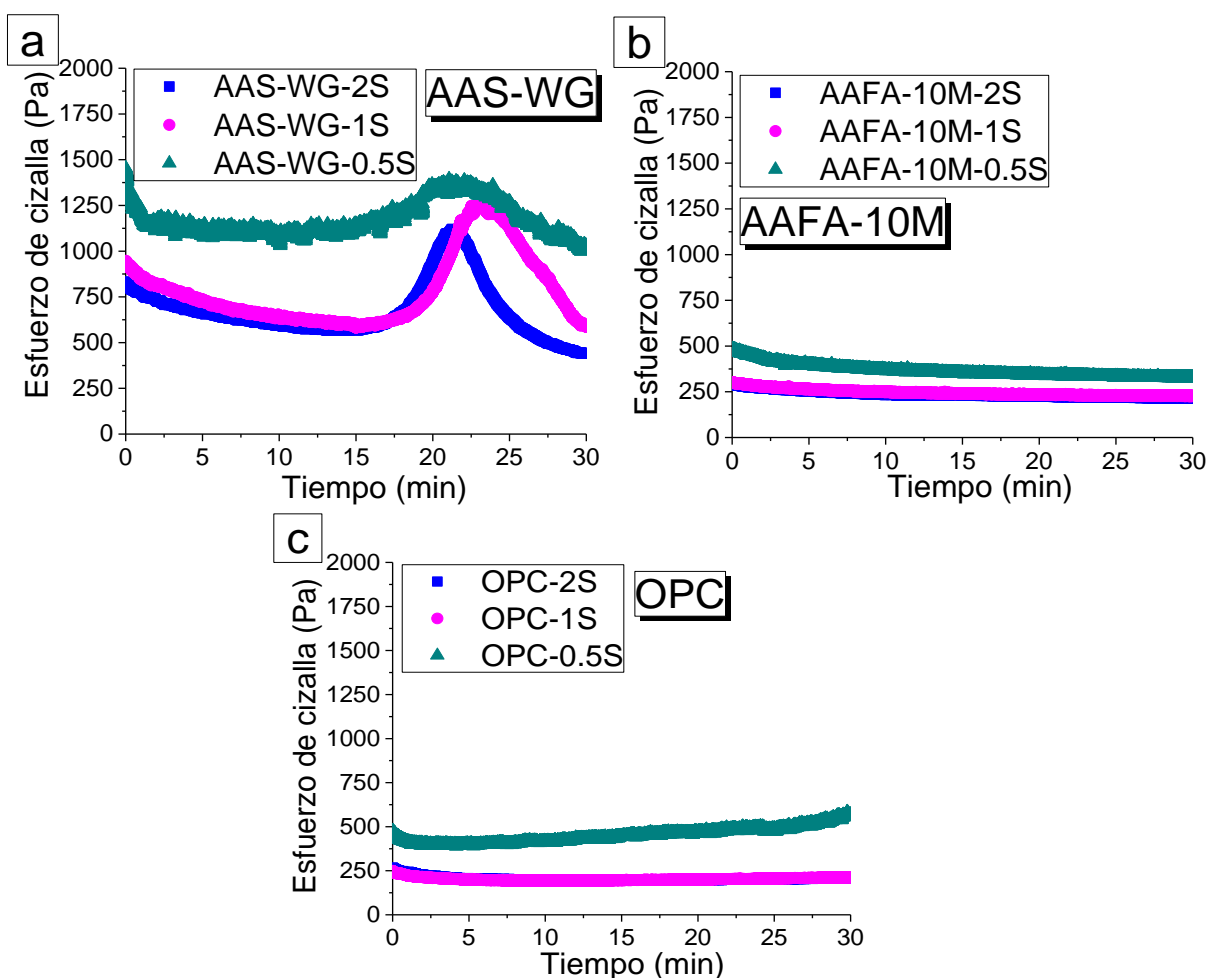


Figura 5.24 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros con diferente granulometría del árido: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.

Todas las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG (Figura 5.24-a) muestran un aumento del esfuerzo de cizalla seguido de una disminución del mismo. Se observa que el incremento del esfuerzo de cizalla se produce a los 17 minutos de ensayo alcanzando su máximo en el minuto 21- 22 del ensayo, independientemente del diámetro máximo del árido utilizado. Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla para los morteros de AAFA-10M (Figura 5.24-b) y los morteros de OPC (Figura 5.24-c) presentan el mismo comportamiento anteriormente descrito en el apartado 5.1.3.1.2.2, una disminución del valor esfuerzo de cizalla al inicio del ensayo seguido de un esfuerzo de cizalla prácticamente constante hasta el final del experimento. En el caso de los morteros de AAFA-10M, como se ha comentado anteriormente, a la temperatura del ensayo (25 °C), la reactividad de la ceniza volante es prácticamente nula, ya que la reactividad de las cenizas volantes mejora a medida que aumenta la temperatura (Palacios et al., 2019).

A igual diámetro máximo de partícula del árido, los morteros de AAS-WG (Figura 5.24-a) tienen mayores valores iniciales de esfuerzo de cizalla que los morteros de AAFA-10M (Figura 5.24-b) y OPC (Figura 5.24-c). Por ejemplo, cuando D_{max} es 0.5 mm, el valor inicial del esfuerzo de cizalla es de 1435 Pa para el mortero AAS-WG-0.5S, mientras que para los morteros de AAFA-10M-0.5S y OPC-0.5S es de 483 Pa y 475 Pa, respectivamente. Es decir, en estas condiciones los morteros de AAS-WG tienen menor fluidez que los morteros de AAFA-10M y OPC, debido a que las partículas de la escoria presentan una forma angular (ver Figura 4.7) que incrementa el valor del esfuerzo de cizalla, mientras que el esfuerzo de cizalla es menor para los morteros de ceniza volante debido a la morfología esférica de las partículas de FA (ver Figura 4.12). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos y ya discutidos en el apartado 5.1.3.1.2.2.

5.1.3.2.2.3. Efecto en los parámetros reológicos ($\tau_{estático}$, $\tau_{dinámico}$ y μ) de los morteros

En la Figura 5.25 se han representado los valores de torque obtenidos en el ensayo de curva de flujo (FCT) para los morteros de AAS, AAFA y OPC variando el diámetro máximo del árido silíceo. El análisis de los resultados obtenidos permite confirmar que el comportamiento reológico de todos los morteros ensayados, tanto los de AACMs como los de OPC, se ajustan al modelo de Bingham (Ecuación 5.1), independientemente del diámetro máximo de partícula del árido. Asimismo, se han definido las variables g (N·mm) y h (N·mm·min) para cada mortero. Los datos se han transformado a las unidades convencionales como se ha descrito previamente en el apartado 5.1.2 y en el Anexo A de la presente Tesis Doctoral, obteniéndose los valores de esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{dinámico}$) y la viscosidad plástica (μ).

Los resultados de $\tau_{dinámico}$ y μ se muestran en la Tabla 5.21 junto con los datos del esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{estático}$ (Pa)) obtenidos a través del ensayo de SGT. Todos los resultados se muestran en unidades fundamentales.

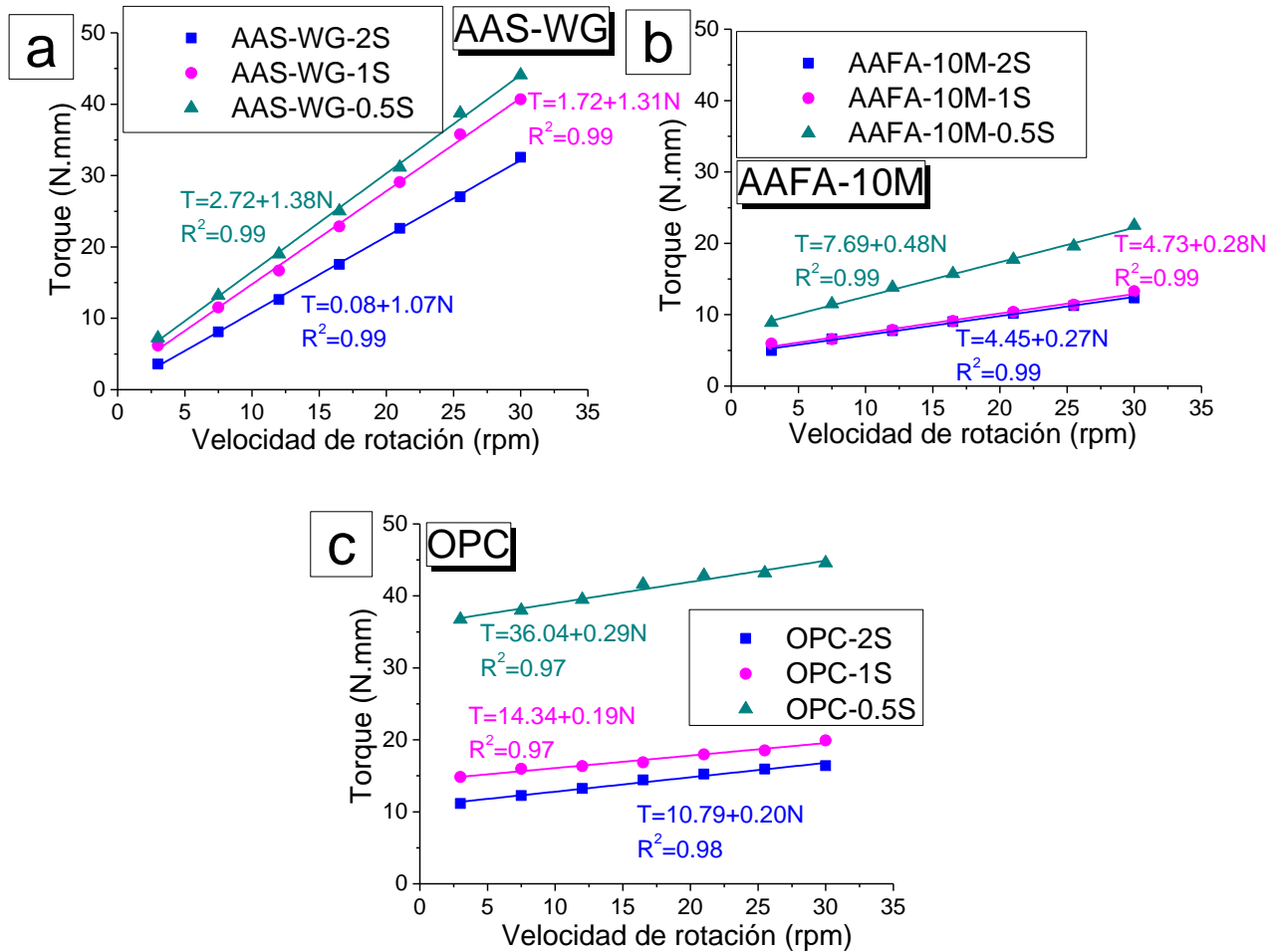


Figura 5.25 Ensayo de curva de flujo de los morteros variando el diámetro máximo del árido silíceo con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$) para: a) Morteros de AAS-WG b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.

Tabla 5.21 Valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ , en unidades fundamentales, para los morteros de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo y diferente diámetro máximo de partícula.

Árido silíceo	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
Dmax (mm)	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)
2	28.42	0.72	26.16	50.97	40.15	6.60	119.99	97.35	4.89
1	50.25	15.52	32.03	57.92	42.67	6.85	122.25	129.38	4.65
0.5	153.46	24.54	33.74	103.48	69.38	11.74	337.60	325.15	7.09

El análisis de la Tabla 5.21 muestra que, al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido, en todos los morteros, aumentan los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$. Esto es debido a que al aumentar el área superficial de los áridos aumentan las fricciones entre las partículas y, por tanto, es mayor el esfuerzo que hay que aplicar para que los morteros empiecen a fluir (Westerholm et al., 2007; Bager et al., 2004; Banfill, 1994). Asimismo, al aumentar el área superficial de los áridos aumenta la adsorción de líquido sobre el árido, dejando menos agua disponible para que la pasta se lubrique.

Además, cuanto menor es el diámetro máximo de partícula del árido (tenemos una escasa distribución granulométrica), mayor es el ratio de vacíos intergranulares (Tabla 5.20). Hu (Hu, 2005) observó que en morteros de OPC con áridos de diámetros de partícula menor mostraban un mayor valor de $\tau_{\text{dinámico}}$ y de μ debido a una menor densidad de empaquetamiento del árido y, por tanto, presentaban un mayor contenido de vacíos intergranulares, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos en este estudio, siendo la primera vez que se ha determinado en morteros de AACMs.

Independientemente de la granulometría del árido, los morteros de OPC siempre presentan valores superiores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ que los morteros de AACMs; es decir, los morteros activados alcalinamente son, inicialmente más fluidos y mantienen mejor el flujo (en iguales condiciones plásticas) que los morteros de OPC. Estos resultados coinciden con los obtenidos y descritos en el estudio del efecto de la naturaleza y concentración del activador y del contenido de árido en los morteros de AACMs (5.1.3.1.2).

Los morteros de AAS-WG presentan los menores valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ (Tabla 5.21), lo que se relaciona con el efecto fluidificante del *waterglass* (Evcin, 2011; Yıldız et al., 1998; Puertas et al., 2014-b). Sin embargo, también se observa que, al disminuir el diámetro máximo de los áridos, los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ de los morteros de AAS-WG experimentan los mayores porcentajes de incremento, esto puede ser debido a que la morfología angular de la escoria (ver Figura 4.7) interacciona con las partículas más pequeñas del árido y produce un aumento de los esfuerzos de cizalla. Por el contrario, los morteros de AAFA-10M son los morteros que experimentan menor cambio en los valores $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido, lo cual puede deberse a la menor interacción que presentan las partículas esféricas de ceniza volante (ver Figura 4.12) con las partículas más pequeñas del árido.

La viscosidad plástica (μ) de todos los morteros analizados también se ve afectada con las variaciones del diámetro de las partículas de árido. Al disminuir el diámetro máximo de partícula (granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula) del árido aumenta el valor de μ (ver Tabla 5.21) debido a que el sistema está menos compactado (bajo rango de tamaños de partícula del árido) y la resistencia a fluir es mayor (Hu, 2005). Independientemente del diámetro máximo de partícula de árido, los morteros de OPC presenta siempre el menor valor de μ , mientras que los morteros AAS-WG presentan los mayores valores, lo que puede deberse a la elevada viscosidad de la disolución activadora de *waterglass* (Puertas et al., 2014-b) y a que se formen más cantidad de flóculos (Tattersal y Banfill, 1983). Al disminuir el diámetro de partícula del árido de 1 mm a 0.5 mm, el valor de μ aumenta en mayor medida para los morteros de AAFA siendo este aumento de un 42%, mientras que el efecto de la variación del tamaño del árido es menos relevante en los morteros de AAS-WG (5%) que en los otros casos.

Nel Quiroga y Fowler (Nel Quiroga y Fowler, 2004) evaluaron que la densidad de empaquetamiento es un parámetro crítico que influye en la respuesta reológica de los sistemas cementantes. A continuación, en la Figura 5.26, se ha representado la correlación existente entre la densidad de empaquetamiento (Tabla 5.20) y los parámetros reológicos: el esfuerzo umbral de cizalla dinámico y la viscosidad plástica (Tabla 5.21). En la Figura 5.26 se puede observar que tanto el $\tau_{\text{dinámico}}$ (Figura 5.26- a) como μ (Figura 5.26- b) presentan una relación lineal con la densidad de empaquetamiento (Ng y Justnes, 2016). Ambos parámetros reológicos disminuyen su valor al aumentar la densidad de empaquetamiento ya que cuanto mayor es la densidad de empaquetamiento menor cantidad de huecos tenemos en el mortero y, por tanto, menor es la cantidad de pasta utilizada para llenar los huecos entre las partículas, por lo que mayor es la cantidad de pasta que dispersa las partículas de los áridos y que permite que sea menor tanto el esfuerzo para mantener el flujo como la resistencia que se ejerce para que fluya el mortero. Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos por Hu (Hu, 2005). Se observa que la variación de la densidad de empaquetamiento tiene un efecto más pronunciado en el valor de $\tau_{\text{dinámico}}$ para los morteros de OPC que en los morteros de AACMs. Estos resultados parecen mostrar que los morteros de OPC son más sensibles a la variación del tamaño del árido que los morteros de AACMs, respecto a los parámetros reológicos.

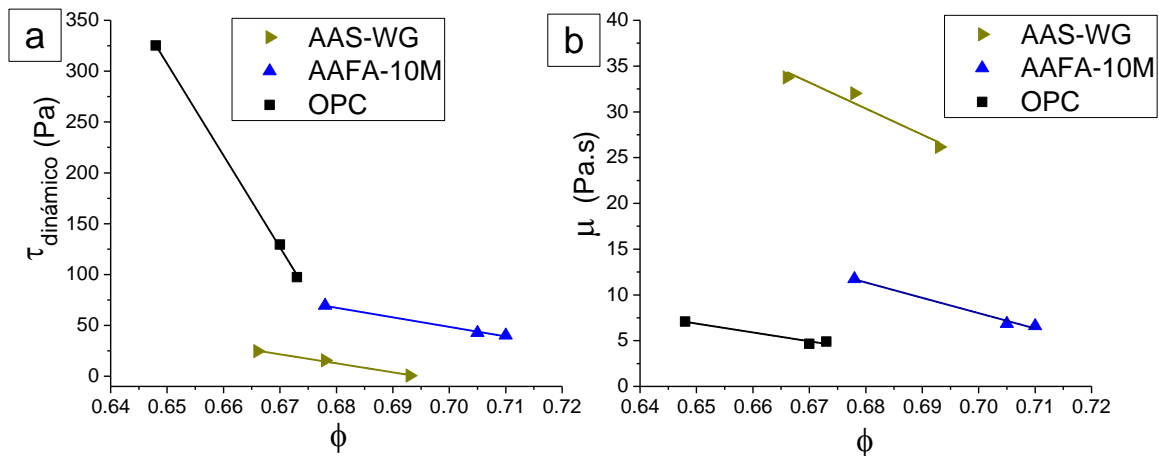


Figura 5.26 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo diferente granulometría. a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.

La correlación existente entre la densidad de empaquetamiento (Tabla 5.20) y el esfuerzo umbral de cizalla estático (Tabla 5.21) se ha representado en la Figura 5.27. En esta figura se observa que disminuir la densidad de empaquetamiento supone un aumento el valor de $\tau_{\text{estático}}$ para todos los morteros, independientemente del precursor o conglomerante. Sin embargo, se determina que los morteros de AAFA-10M y OPC muestran una correlación lineal, mientras que el mortero de AAS-WG presenta un peor ajuste lineal.

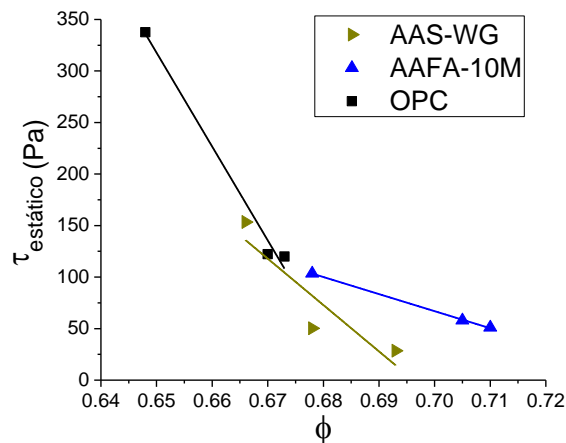


Figura 5.27 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y el esfuerzo umbral de cizalla estático para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula.

En la Figura 5.28 se ha representado $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento para los morteros con árido silíceo con diferente diámetro máximo de partícula. Como se ha comentado con anterioridad en este capítulo una mayor diferencia entre el esfuerzo umbral de cizalla estático y dinámico implica un mayor grado de tixotropía de los morteros, por lo que el si observamos la Figura 5.28 podemos determinar que los morteros de AAS-WG, independientemente de la densidad de empaquetamiento, presentan un mayor grado de tixotropía que el resto de morteros estudiados. Por tanto, los morteros de escoria activados con *waterglass* están en un estado de mayor floculación que los morteros de AAFA-10M y de OPC. También se puede determinar que cuando nos encontramos con una densidad de empaquetamiento próxima a 0.68, el mortero AAS-WG presenta el menor grado de tixotropía, por lo que el mortero está en un estado de menor floculación que cuando tenemos morteros de AAS-WG con densidades de empaquetamiento superiores o inferiores. Además, los resultados determinan la existencia de un comportamiento tixotrópico en todos los morteros estudiados, siendo los morteros de AAFA-10M los que presentan una microestructura menos perturbada al variar el diámetro del árido.

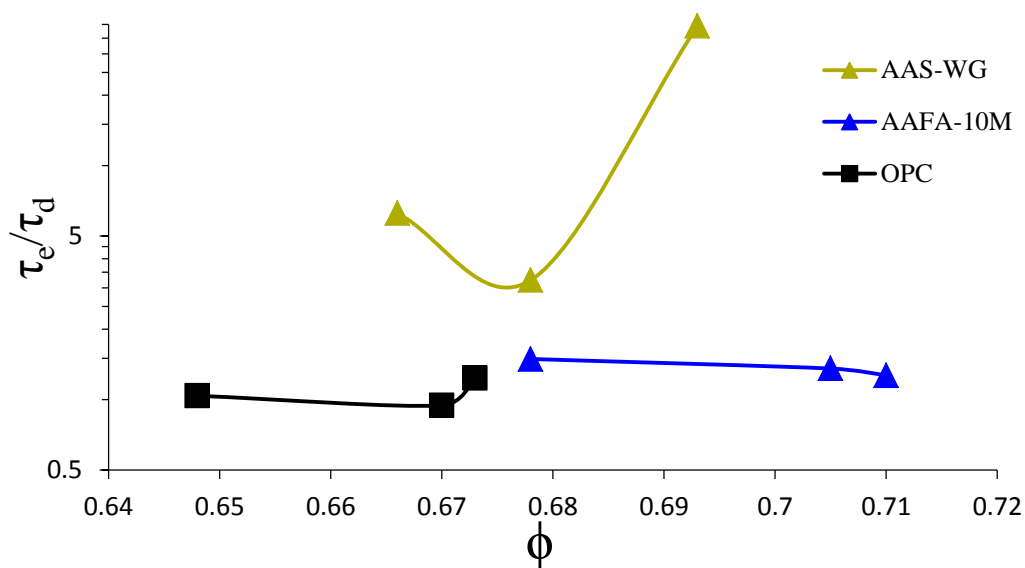


Figura 5.28 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento (ϕ). Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.

5.1.3.2.2.4. Comportamiento mecánico de los morteros

En el estado endurecido de los morteros 2:1 con diferente diámetro máximo de partícula se ha determinado la densidad (ver Figura 5.29) según la norma EN 1015-10, así como las resistencias a flexión (ver Figura 5.30-a) y a compresión a 7 días (ver Figura 5.30-b).

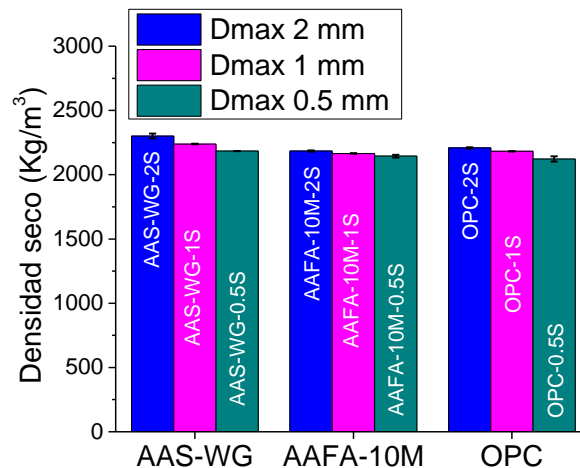


Figura 5.29 Densidad de los morteros en estado endurecido.

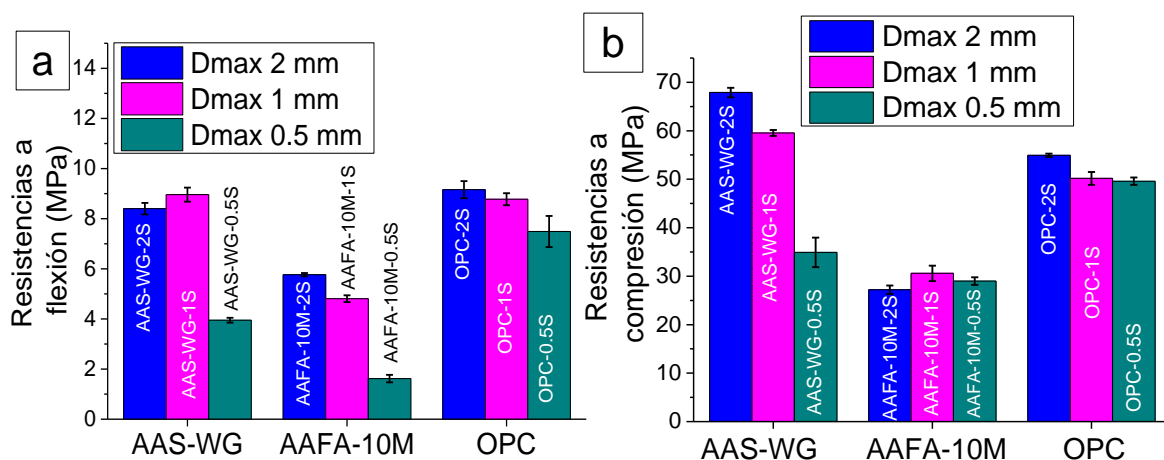


Figura 5.30 a) Resistencias a flexión b) Resistencias a compresión; a 7 días con Dmax 2 mm, Dmax 1 mm y Dmax 0.5 mm.

La densidad de los morteros en estado endurecido (Figura 5.29) es siempre ligeramente menor cuanto menor es el diámetro máximo de partícula del árido silíceo, independientemente del precursor o conglomerante. El estudio realizado por Reddy y Gupta (Reddy y Gupta, 2008) sobre morteros de OPC demuestra que a medida que disminuye el tamaño del árido, aumenta el contenido de agua de la mezcla y la densidad en estado endurecido se reduce. Esto está en concordancia con las relaciones L/S obtenidas para que los morteros estudiados presenten

consistencia plástica (ver Tabla 5.19 y Figura 5.22). Además, en la Figura 5.29 se observa que los morteros de AAS-WG presentan siempre mayor densidad que los morteros de OPC y de AAFA-10M, siendo estos últimos morteros los que presentan las menores densidades en estado endurecido. Este mismo comportamiento se observa para la densidad en estado fresco (Tabla 5.19) de dichos morteros.

Además, se observa que los morteros de AAS-WG son más sensibles que los morteros de OPC y AAFA-10M a la variación del tamaño del árido respecto a la densidad del mortero en estado endurecido, ya que al disminuir el diámetro máximo de partícula del árido de 2 mm a 1 mm el valor de la densidad decrece en un 3.72% para los morteros de AAS-WG, y esta disminución es del 0.88% y 1.20% para los morteros de AAFA-10M y OPC, respectivamente. Cuando la disminución Dmax del árido es de 1 mm a 0.5 mm, el valor de la densidad en estado endurecido decrece en un 2.5% para los morteros de AAS-WG, un 0.98% para los morteros de AAFA-10M y un 2.72% para los morteros de OPC. En los morteros de AAS-WG, aunque no es muy pronunciada la variación de la densidad en estado endurecido al disminuir el diámetro de partícula del árido, esto se verá reflejado en los valores de las resistencias.

En la Figura 5.30 se muestra la relación existente entre las resistencias a flexión y a compresión de los morteros con el diámetro máximo de partícula del árido silíceo a 7 días. En la Figura 5.30-a se observa que con diámetro máximo de 2 mm se obtienen las mejores resistencias a flexión. Las mayores resistencias a compresión (ver Figura 5.30-b) se obtienen con diámetro máximo de 2 mm, excepto para los morteros de AAFA-10M. Los morteros AAS-WG presentan los mejores valores de resistencias a compresión, excepto cuando el diámetro máximo del árido es 0.5 mm (granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula) que son los morteros de OPC los que muestran las mayores resistencias a compresión.

En general, después de siete días de curado la resistencia refleja un ligero aumento de dichas resistencias al aumentar el tamaño de árido. Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos para morteros de OPC (Lim et al., 2013; Reddy y Grupa, 2008). Dado que los áridos tienen la misma mineralogía, la razón por la cual disminuyen las resistencias al disminuir el tamaño del árido es debido a la mayor superficie específica del árido, el cual posee mayor superficie mojada y que durante el proceso de curado genera mayor probabilidad de poros donde comienzan microgrietas en su interior; esto unido a la formación de una zona interfacial árido-matriz de mayor porosidad y menor resistencia. Este comportamiento ha sido estudiado y descrito en hormigones de OPC por Vilane y Sabelo (Vilane y Sabelo, 2016).

Además, se puede concluir que, en el estudio realizado en esta Tesis Doctoral, las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs son más sensibles al cambio del tamaño de partículas del árido que los morteros de OPC. El comportamiento mecánico de los morteros de AAFA no parece verse muy afectado por la diferente granulometría del árido. Sin embargo, al observar los morteros de AAS-WG se manifiesta un sorprendente comportamiento, ya que al disminuir el D_{max} de 1 mm a 0.5 mm hay una gran diferencia en el valor de la resistencia a compresión (ver Figura 5.30-b), no observándose una gran diferencia en la densidad del mortero endurecido (ver Figura 5.29).

Es muy importante conocer la influencia de la densidad de empaquetamiento en las resistencias mecánicas, siendo este estudio novedoso para los morteros de AACMs. En la Figura 5.31 se representa la correlación existente entre las resistencias a compresión a los 7 días y la densidad de empaquetamiento al variar el diámetro máximo de partícula. Además, se ha calculado el valor de la desviación estándar (s) para cuantificar la dispersión de cada mortero. Únicamente en los morteros de AAS-WG se observa que al aumentar la densidad de empaquetamiento aumenta la resistencia a compresión. Esto es debido a que los morteros de AAS-WG presentan una mayor cantidad de poros de tipo nanoporos y mesoporos que los correspondientes morteros de AAFA-10M y OPC (Puertas et al., 2009). En los morteros de OPC ($s=2.93$) y de AAFA-10M ($s=1.69$) (ver Figura 5.31) un gran cambio en la densidad de empaquetamiento supone una leve modificación en el valor de la resistencia a compresión. Por el contrario, en los morteros de AAS-WG grandes variaciones de la densidad de empaquetamiento dan como resultado grandes variaciones en el valor de la resistencia a compresión ($s=17.15$).

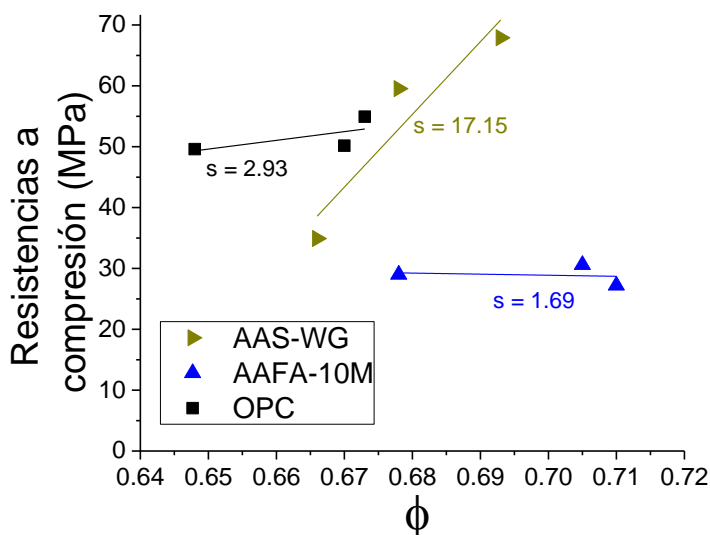


Figura 5.31 Resistencias mecánicas a compresión (MPa) de los morteros ensayados a 7 días respecto a la densidad de empaquetamiento (ϕ) con el valor de la desviación estándar (s).

A continuación, se presentan los resultados más relevantes del estudio del efecto de la granulometría del árido en el comportamiento reológico y mecánico de los morteros de AACMs.

- Variaciones en la granulometría de los áridos influyen de forma más acusada en las propiedades reológicas y en las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs que en los morteros de OPC. Una amplia distribución granulométrica del árido causa una mayor trabajabilidad, una disminución de los valores de esfuerzo de cizalla umbral estático y dinámico ($\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$), y de la viscosidad plástica (μ), así como un aumento de las resistencias mecánicas en comparación con morteros preparados con áridos que poseen una granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula.
- En los morteros de AAS-WG, la variación de la granulometría del árido no modifica la posición del máximo de la señal en las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla, apareciendo en el minuto 21- 22 del ensayo.
- Los morteros AACMs presentan mayor densidad de empaquetamiento que los morteros de OPC, independientemente de la granulometría del árido silíceo. Asimismo, los morteros de AACMs son igual de sensibles que los morteros de OPC a la modificación en la granulometría del árido respecto al valor de la densidad de empaquetamiento.
- En los morteros de AACMs y OPC, el esfuerzo umbral de cizalla dinámico y la viscosidad plástica presentan una relación lineal con la densidad de empaquetamiento, disminuyendo su valor ($\tau_{\text{dinámico}}$ y μ) al aumentar la densidad de empaquetamiento. El valor de $\tau_{\text{estático}}$ aumenta al disminuir la densidad de empaquetamiento para todos los morteros, aunque los morteros de AAFA-10M y OPC muestran una correlación lineal, mientras que el mortero de AAS-WG presenta un peor ajuste lineal. Asimismo, los morteros de OPC son más sensibles a la variación de la densidad de empaquetamiento que los morteros de AACMs respecto a los parámetros reológicos.
- Únicamente en los morteros de AAS-WG se observa que al aumentar la densidad de empaquetamiento aumenta la resistencia a compresión.

5.1.3.3. Efecto de la naturaleza del árido y el porcentaje de reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado en el comportamiento reológico y mecánico de los morteros de AACMs

5.1.3.3.1. Materiales

Como precursores se han utilizado una escoria vítrea de horno alto y una ceniza volante de una central térmica de carbón, y también un cemento Portland CEM I 52.5R como material de referencia. La escoria se activó con una disolución de *waterglass* con un contenido del 4% en peso de Na_2O sobre masa de escoria y una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.5. La ceniza volante se activó con una disolución 10M de NaOH. Todos los morteros se realizaron utilizando una relación árido/precursor o conglomerante 2:1. Las dosificaciones de los morteros ensayados se muestran en las Tablas 5.5 y 5.6.

Para estudiar el efecto de la naturaleza del árido en el comportamiento reológico de AACMs se prepararon morteros con áridos de diferente naturaleza: árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado de residuos de construcción y/o demolición (R). Con el objeto de conocer el efecto de la naturaleza del árido, y evitar que otras variables del proceso interfirieran, se decidió que la distribución granulométrica de los áridos calizo y reciclado fuera idéntica o lo más similar posible al del árido silíceo de referencia. Mediante tamizado manual se separaron todas las fracciones granulométricas, y conociendo el porcentaje de cada una de las fracciones que componían el árido silíceo, se elaboraron a medida los áridos calizo y reciclado. La distribución granulométrica utilizada para la preparación de dichos morteros se muestra en la Tabla 5.22, siendo su diámetro máximo del árido de 2 mm. La preparación de los morteros se llevó a cabo según lo indicado en el apartado 5.1.1.1 de este capítulo.

De acuerdo con las normas europea EN 1097-3 y EN 1097-6 se han determinado los valores de humedad, adsorción de agua, densidad, densidad aparente y porcentaje de huecos de los áridos según la naturaleza del mismo (a igual granulometría), obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 5.23. Así mismo, se ha representado en la Figura 5.32 el porcentaje de huecos frente a los factores *f*-aspecto y *f*-esfericidad determinados, tal y como se describió en el Capítulo 4 (ver Tabla 4.10). Se puede observar que existe una correlación lineal entre ambos parámetros con el porcentaje de huecos. Conjuntamente, se establece que cuanto más próximos están los valores de *f*-aspecto y *f*-esfericidad, menor porcentaje de hueco hay en el árido. Los áridos calizo y reciclado presentaron mayor porcentaje de huecos que el árido silíceo, siendo superior

en el árido reciclado. Esto es debido, muy probablemente, a la forma angular de las partículas de los áridos calizo y reciclado (Hu, 2005; Hu y Wang, 2007), como se ha determinado en el Capítulo 4 (ver Figura 4.21).

Tabla 5.22 Distribución del tamaño de partícula de los áridos utilizados en la preparación de morteros con áridos de diferente naturaleza: árido silíceo (S), árido calizo (C) y árido reciclado (R).

Tamiz (mm)	Masa retenida (%)		
	S	C	R
2	0.00	0.00	0.00
1	33.47	33.47	33.47
0.5	32.64	32.64	32.64
0.212	13.17	13.17	13.17
0.125	15.48	15.48	15.48
0.063	4.27	4.27	4.27
0.045	0.97	0.97	0.97

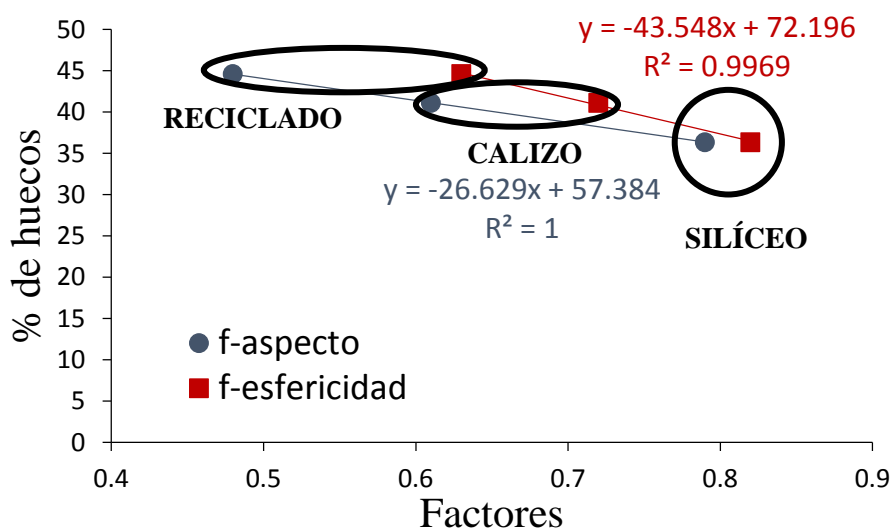


Figura 5.32 Correlación existente entre el porcentaje de huecos y los factores f-aspecto y f-esfericidad en los áridos estudiados.

Tabla 5.23 Humedad, absorción de agua, densidad, densidad aparente y porcentaje de vacíos intergranulares de los áridos con la misma granulometría.

Árido	Humedad (%)	Absorción de agua (%)	Densidad (g/ml)	Densidad aparente (g/ml)	Huecos (% vacíos)
Silíceo	0.07	0.08	2.64	1.68	36.36
Calizo	0.02	0.13	2.70	1.69	37.40
Reciclado	0.05	4.81	2.71	1.50	44.62

En la Tabla 5.24 se muestra la nomenclatura utilizada para los morteros en este apartado.

Tabla 5.24 Nomenclatura de los morteros preparados según la naturaleza del árido.

	Naturaleza árido		
	Silíceo	Calizo	Reciclado
AAS-WG	AAS-WG-2S	AAS-WG-2C	AAS-WG-2R
AAFA-10M	AAFA-10M-2S	AAFA-10M-2C	AAFA-10M-2R
OPC	OPC-2S	OPC-2C	OPC-2R

5.1.3.3.2. Resultados y discusión

En este apartado se hace un análisis de los resultados obtenidos en las propiedades reológicas y mecánicas de los morteros de AACMs al variar la naturaleza del árido. Además, se ha estudiado el efecto del reemplazamiento parcial (en % peso) del árido silíceo por árido reciclado, con porcentajes de sustitución del 10, 20 y 50% en peso. Los factores que se han evaluado han sido:

- ✓ Relación L/S
- ✓ Densidad del mortero en estado fresco y en estado endurecido
- ✓ Densidad de empaquetamiento (ϕ) del mortero
- ✓ Parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ)
- ✓ Resistencias mecánicas

5.1.3.3.2.1. Efecto en la relación líquido/sólido de los morteros

En primer lugar, se ha determinado la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o *spread* de 150 ± 10 mm) y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.33 y en la Tabla 5.25. Además, en la Tabla 5.25 se presentan los valores de la densidad de los morteros en estado fresco.

Independientemente si el árido es silíceo o calizo no se observa un cambio importante en la demanda de líquido (ver Tabla 5.25 y Figura 5.33-a). Sin embargo, cuando se utiliza árido reciclado de hormigón, la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica es mucho más elevada, debido a la gran absorción de agua por parte de este árido reciclado (ver Tabla 5.23 y Figura 5.33-a). Es sabido que estos áridos reciclados tienen una mayor porosidad (Neno et al., 2014; Hanžič et al., 2008; González-Taboada, 2016; González-Taboada et al., 2017) y una superficie más rugosa de sus partículas que justifica esta mayor absorción y requerimientos de agua (Corinaldesi y Moriconi, 2009; Silva et al., 2016). Al

sustituir el 100% del árido silíceo por árido reciclado el incremento de la relación L/S para los morteros de AAS-WG y de AAFA-10M fue de 26.3 y 25.9%, respectivamente, mientras que para los morteros de OPC el incremento era del 30.7%. Estos resultados parecen indicar que, en las condiciones de ensayo aplicadas en este estudio, los morteros de AACMs y de OPC requieren contenidos de líquido similares para alcanzar la consistencia plástica cuando se hace la sustitución total del árido silíceo por árido reciclado.

Tabla 5.25 Valores de la relación L/S, spread y densidad en estado fresco para los morteros 2:1 de OPC, AAS-WG y AAFA-10M variando la naturaleza 100% del árido: silíceo (S), calizo (C) y reciclado (R) y con sustitución parcial del árido silíceo por árido reciclado en diferentes proporciones (90:10; 80:20 y 50:50).

Naturaleza Árido	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)	L/S	Spread (mm)	Densidad (Kg/m ³)
100% S	0.56	151	2242	0.60	151	2184	0.52	150	2192
100% C	0.57	155	2189	0.60	148	2162	0.52	148	2180
100% R	0.76	155	2032	0.81	147	1975	0.75	155	2018
90%S+10%R	0.57	158	2239	0.61	147	2176	0.53	147	2189
80%S+20%R	0.57	150	2216	0.62	144	2119	0.54	146	2159
50%S+50%R	0.65	151	2183	0.73	151	2064	0.64	157	2124

En la Tabla 5.25 y en la Figura 5.33-b se puede observar también el efecto de la sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado en la demanda de líquido. Cuando se reemplaza el 10% y 20% de árido silíceo por reciclado (90% S+10% R y 80% S+20% R), el incremento de la relación L/S es pequeño para todos los morteros. Cuando el reemplazamiento del árido silíceo por reciclado es del 50% en peso, se observan cambios significativos en la demanda de líquido para alcanzar la consistencia plástica. Esto está indicando que hasta un 20% de sustitución no hay un efecto relevante en el contenido de líquido para ninguno de los morteros.

La densidad de los morteros en estado fresco también se ve afectada al modificar la naturaleza del árido (ver Tabla 5.25). Aunque las densidades de los áridos calizo y reciclado sean superiores a la densidad del árido silíceo (ver Tabla 5.23), la densidad del mortero en estado fresco disminuye al cambiar el árido silíceo por calizo y dicho valor disminuye al utilizar un árido reciclado en vez de un árido silíceo o calizo. Esto puede explicarse ya que el incremento de la relación L/S provoca una reducción en la densidad del mortero en estado fresco. El reemplazamiento del 100% del árido silíceo por calizo afecta más a la densidad en estado fresco del mortero de AAS-WG que a los morteros de OPC y AAFA-10M, siendo el valor de la disminución de la densidad en estado fresco de 2.36% para el mortero AAS-WG, mientras que

esta para los morteros de OPC y AAFA decrece en un 0.55% y 1%, respectivamente. Al sustituir el 100% del árido silíceo por reciclado, el valor de la densidad en estado fresco del mortero de OPC disminuye un 7.9%, siendo este descenso de 9.4% y del 9.6% para los morteros de AAS-WG y AAFA-10M, respectivamente.

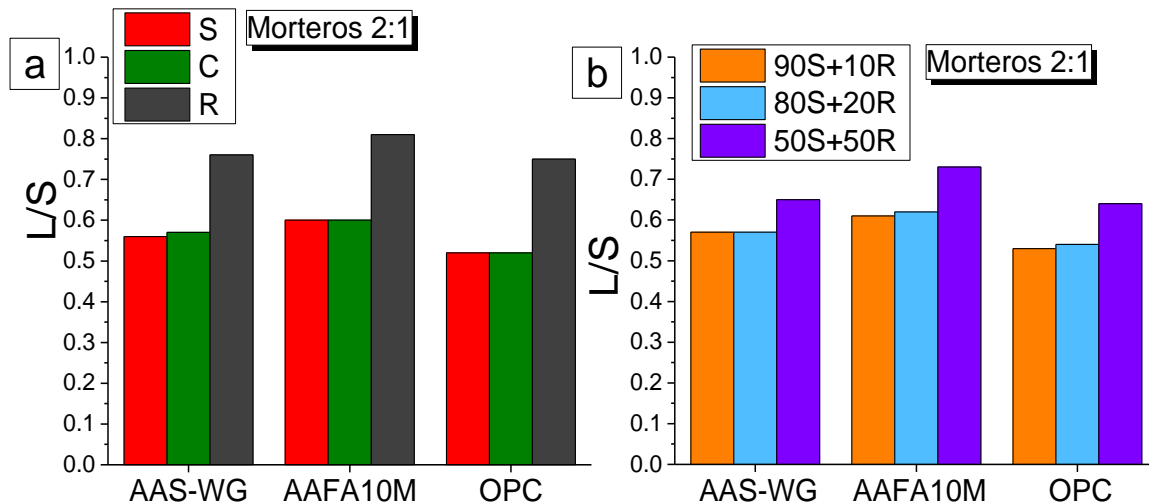


Figura 5.33 Valor de la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica (valores del diámetro de la torta o spread de 150 ± 10 mm) a) 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R), b) Porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.

El efecto de la sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado en la densidad en estado fresco (ver Figura 5.34) presenta una correlación lineal con una tendencia a la baja a medida que los áridos reciclados se incorporan al mortero porque, aunque la densidad del árido reciclado es superior a la densidad del árido silíceo, para conseguir una consistencia plástica hay que aumentar la relación L/S, y esto disminuye la densidad. Este resultado está en concordancia con la literatura (Neno et al., 2014; Hanžič et al., 2008). Asimismo, se observa que los morteros de AAS-WG presentan el valor más alto de densidad en estado fresco mientras que los morteros de AAFA-10M exhiben la densidad más baja, independientemente de la naturaleza del árido utilizado.

En la bibliografía de morteros y hormigones de OPC se puede comprobar que la naturaleza del árido tiene una clara influencia en la densidad de empaquetamiento (ϕ) (Hu y Wang, 2007; Cortes et al., 2008; Li et al., 2017; González-Taboada et al., 2017). Hasta el momento, no existen investigaciones en el que se determine la densidad de empaquetamiento y el contenido de huecos en morteros de AAMCs, de ahí la novedad de los resultados que se muestran a continuación.

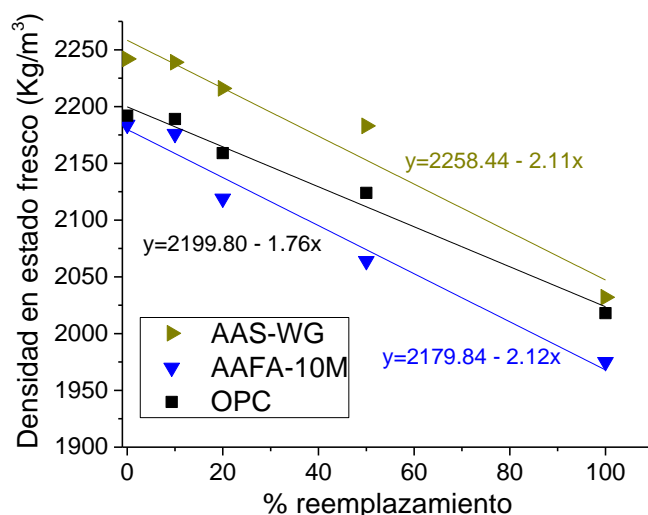


Figura 5.34 Valores de la densidad en estado fresco frente al porcentaje de sustitución de árido silíceo por árido reciclado con su correspondiente ajuste lineal.

En la Tabla 5.26 se publican los valores obtenidos para la densidad de empaquetamiento (ϕ), el volumen de sólidos (V_s) y el contenido de vacíos o huecos en cada mortero, calculados mediante las Ecuaciones 5.4-5.7. En la Figura 5.35 se comparan los resultados de densidad de empaquetamiento (ϕ) y valores de la ratio de vacíos o huecos. El reemplazamiento del 100% de árido silíceo por 100% de árido calizo o reciclado produce una disminución en el valor de densidad de empaquetamiento y un aumento en el valor de la ratio de vacíos. Esta reflexión también fue observada por varios investigadores en morteros (Hu y Wang, 2007) y hormigones (Nel Quiroga y Fowler, 2004; González-Taboada, 2017) de OPC y se debe a que los áridos triturados tienen partículas irregulares y con una forma angular, lo que afecta al empaquetamiento de las partículas, manifestándose en una menor densidad de empaquetamiento, presentando estos morteros mayor cantidad de huecos interparticulares.

Tabla 5.26 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ), de la ratio de vacíos o huecos y del volumen de sólidos (V_s) para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido de diferente naturaleza.

Naturaleza Árido	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
	ϕ	Ratio vacíos	V_s (ml)	ϕ	Ratio vacíos	V_s (ml)	ϕ	Ratio vacíos	V_s (ml)
100% S	0.693	0.444	238.26	0.710	0.408	244.28	0.673	0.485	231.58
100% C	0.664	0.506	228.42	0.693	0.443	238.34	0.659	0.516	226.82
100% R	0.681	0.469	234.17	0.690	0.450	237.24	0.668	0.497	229.71
90%S+10%R	0.698	0.432	240.17	0.714	0.401	245.50	0.679	0.473	233.47
80%S+20%R	0.700	0.430	240.67	0.701	0.426	241.21	0.676	0.479	232.54
50%S+50%R	0.701	0.426	241.14	0.688	0.454	236.58	0.673	0.486	231.50

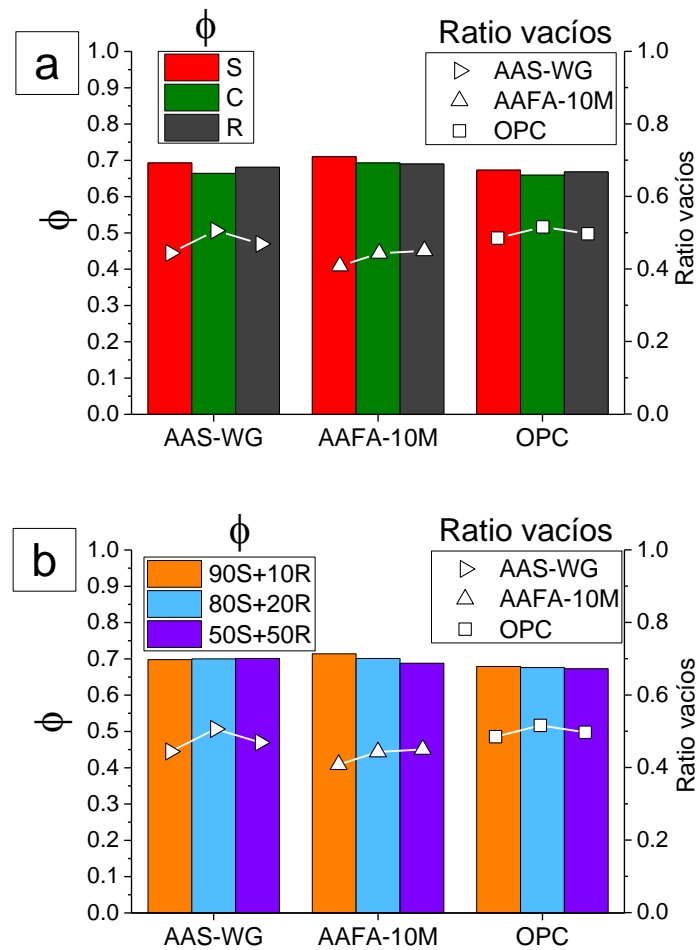


Figura 5.35 Valores de la densidad de empaquetamiento (ϕ) y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con a) 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R), b) Porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.

Además, los morteros AACMs presentan mayor densidad de empaquetamiento que los morteros de OPC, independientemente de la naturaleza del árido. Este mismo resultado se obtuvo cuando se variaba el diámetro máximo del árido. En el caso de los morteros de AAS-WG, este resultado es debido al mayor tamaño que presentan las partículas de la escoria comparado con las partículas de ceniza y OPC (ver Tabla 4.2) y a la viscosidad de la disolución activadora (Puertas et al., 2014-b). Para los morteros de AAFA-10M, un alto valor de densidad de empaquetamiento se debe a la forma esférica de las partículas de ceniza (ver Figura 4.12) y a la alta viscosidad de la disolución activadora (Palacio et al., 2019).

5.1.3.3.2.2. Evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante

Se ha representado la evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo a velocidad constante de 100 rpm para los morteros de AAS, AAFA y OPC con relación árido/precursor o conglomerante 2:1 variando la naturaleza del árido utilizado (Figura 5.36) y el porcentaje de sustitución (Figura 5.37).

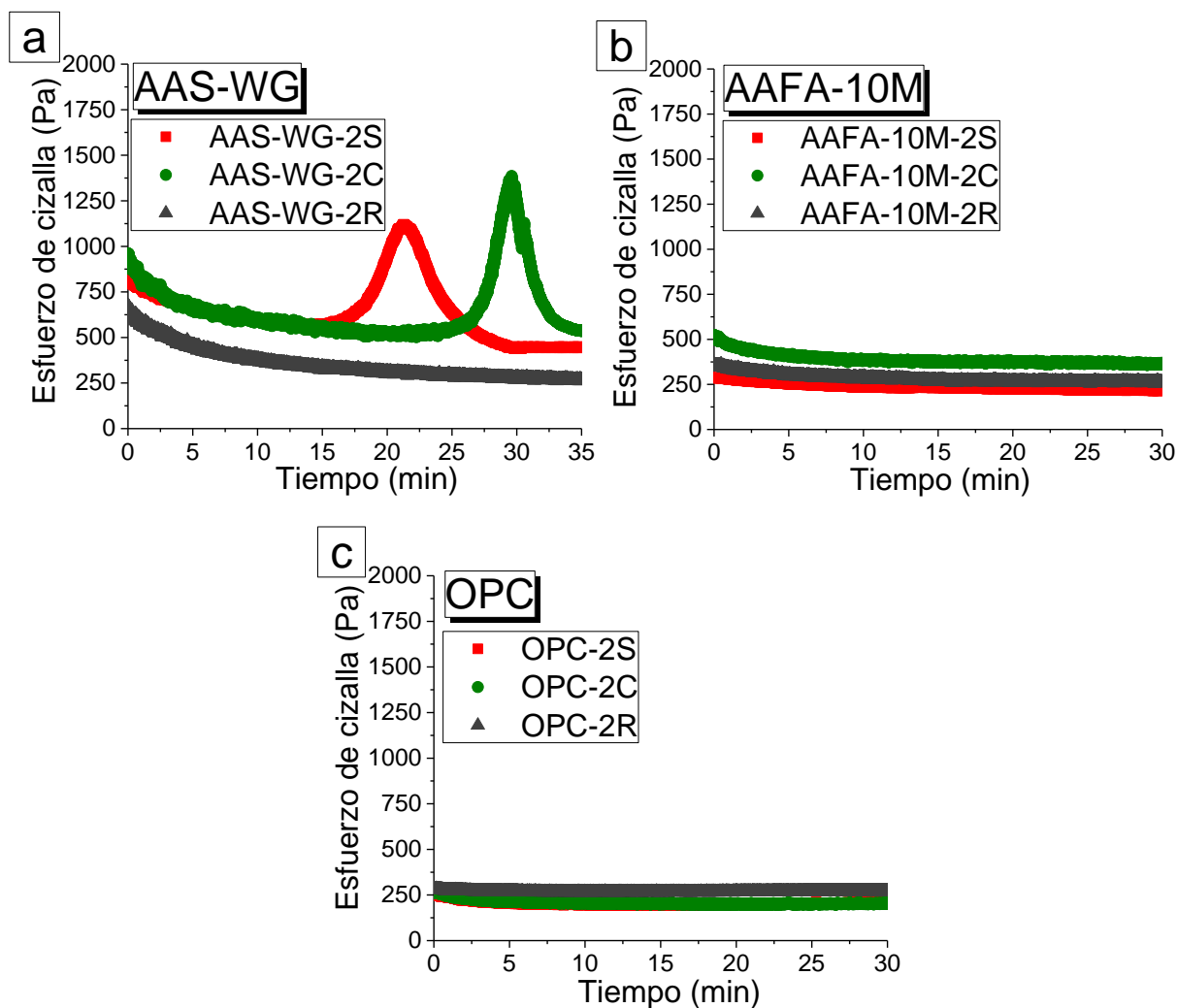


Figura 5.36 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros con áridos con diferente naturaleza: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.

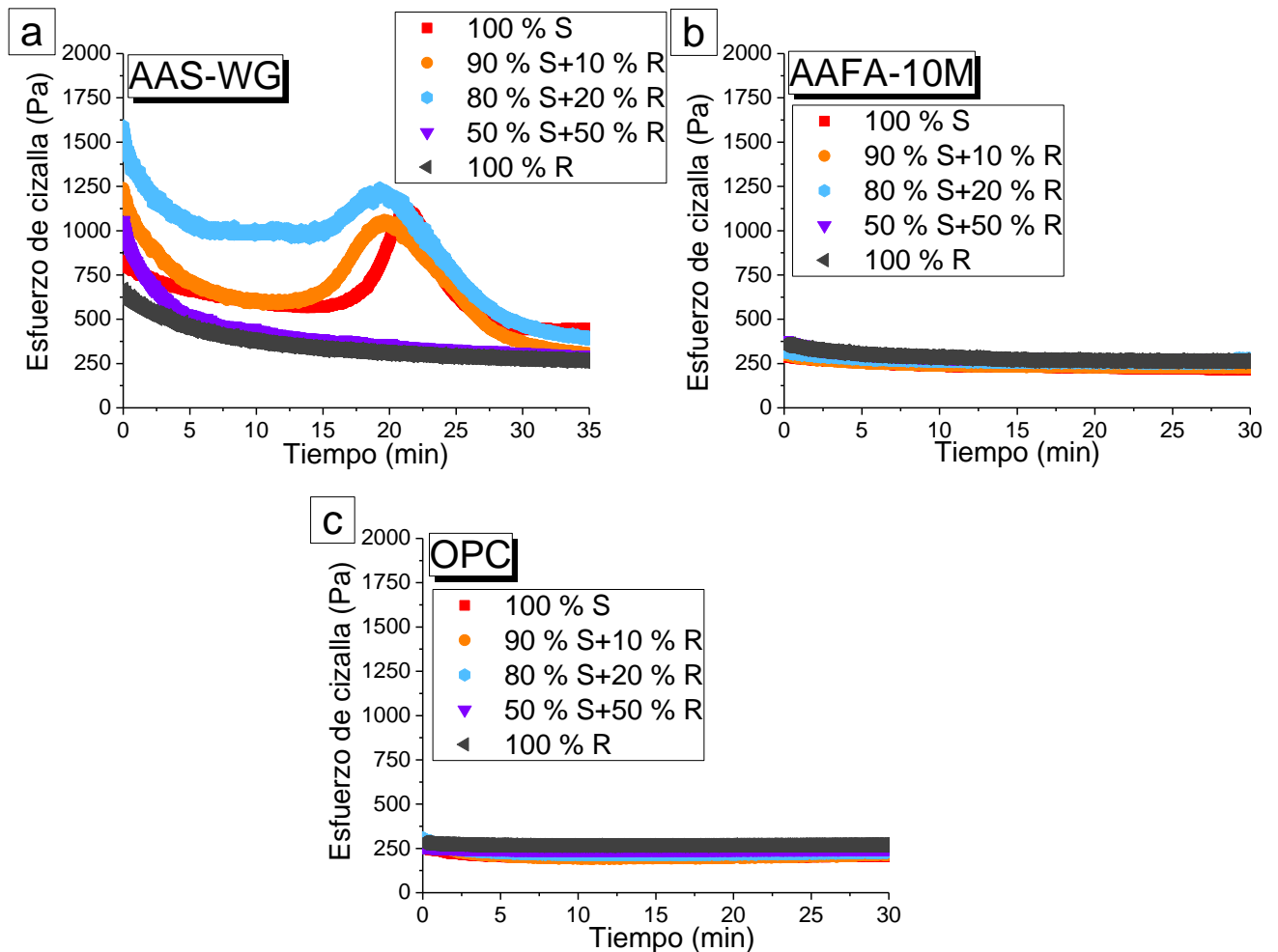


Figura 5.37 Evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo para el ensayo de velocidad constante (100 rpm) para los morteros variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado: a) Morteros de AAS-WG, b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC.

El efecto de la naturaleza del árido sobre el esfuerzo de cizalla a velocidad constante se muestra en la Figura 5.36 y se observa que el cambio de la naturaleza del árido modifica las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla de los morteros estudiados. Los morteros con árido calizo (ver Figura 5.36, color verde) presentan un mayor esfuerzo inicial de cizalla que los morteros preparados con árido silíceo (ver Figura 5.36, color rojo) y con árido reciclado (ver Figura 5.36, color gris), independientemente del precursor o conglomerante utilizado. Hu (Hu, 2005) observó que un mayor valor del esfuerzo de cizalla se debía a un aumento en el porcentaje de huecos en el mortero, lo que producía mayor fricción entre las partículas, ya que como se ha explicado antes, la pasta de cemento debe rellenar primero los huecos vacíos y la pasta que queda es la encargada de lubricar las partículas de los áridos. En general, cuanto menor sea la densidad de empaquetamiento, mayor será el porcentaje de huecos en el mortero y menor será la

cantidad de pasta destinada a dispersar los áridos, por lo que mayor será la fricción entre ellos, resultando así un mayor valor de esfuerzo de cizalla.

Los resultados obtenidos en este estudio están en concordancia con Hu (Hu, 2005) ya que, el mortero preparado con árido calizo presenta un mayor ratio de huecos existentes y un menor valor de densidad de empaquetamiento (ϕ) que los morteros con árido silíceo y reciclado (ver Tabla 5.26), lo que aumenta la fricción entre las partículas de árido calizo, ya que la pasta debe llenar primero los huecos entre las partículas de árido y menor cantidad de pasta es utilizada para lubricar el mortero, por lo que aumenta el esfuerzo de cizalla obtenido para este mortero. Por ejemplo, en los morteros de AAFA (ver Figura 5.36-b), cuando se utiliza un árido silíceo se alcanza el menor valor de esfuerzo de cizalla inicial (280 Pa) comparado con el esfuerzo de cizalla obtenido con el árido reciclado (370 Pa) y el árido calizo (510 Pa), lo que tiene una correlación directa con el valor del ratio de vacíos (ver Tabla 5.26), que es superior en el mortero con árido reciclado (0.450) respecto al árido calizo (0.443) y silíceo (0.408). En la Figura 5.38 se puede comprobar que esta afirmación es cierta y válida para todos los morteros estudiados, siendo destacable la novedad de este estudio en morteros de AACMs.

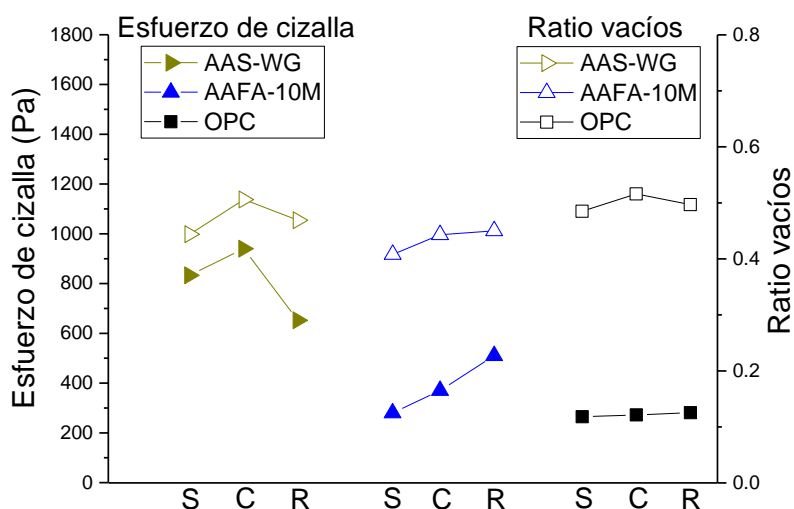


Figura 5.38 Valores del esfuerzo de cizalla inicial y del ratio de vacíos o huecos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con 100% árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% árido reciclado (R).

Las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG muestran un comportamiento diferente dependiendo de la naturaleza del árido (Figura 5.36-a). Los morteros con 100% de árido silíceo presentan una señal con el tiempo, la cual presenta un máximo en torno a los 21 minutos de ensayo, tal y como ya se determinó en los apartados 5.1.3.1.2.2 y 5.1.3.2.2.2. Esta señal probablemente está asociada con la aglomeración de flóculos y ha sido

observada con anterioridad en la presente Tesis Doctoral en morteros de AAS-WG con árido silíceo con diferente relación L/S y diferente diámetro máximo de partícula. Cuando el mortero se ensaya con 100% de árido calizo, la señal se retrasa, exhibiendo el máximo a los 30 minutos de ensayo. Posiblemente, el retraso en la aparición del máximo de la señal se debe a que áridos con partículas más angulares provocan un amasado inicial más intenso, lo que provoca una mayor fluidez del sistema durante más tiempo. Palacios (Palacios, 2006) estudió el comportamiento reológico de morteros de escoria con *waterglass* y árido silíceo sometiendo la muestra a una velocidad de cizalla constante de 200 rpm. En su estudio no observó ningún máximo en la curva de evolución de esfuerzo de cizalla y concluyó que, a dicha velocidad, el árido empleado podría incrementar el esfuerzo de cizalla aplicado sobre el conglomerante y romper los flóculos formados.

Cuando el árido utilizado es 100% reciclado (Figura 5.36-a) no se observa ningún máximo en la curva de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG durante los 30 minutos de ensayo. Probablemente esto es debido al conjunto de dos factores. En primer lugar, al aumentar la relación L/S estamos disminuyendo el módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la disolución, lo que supone un retraso en la aparición de dicha señal como señalaron Puertas et al. (Puertas et al., 2014-b). En segundo lugar, áridos con partículas más angulares provocan un amasado inicial más intenso, lo que provoca una mayor fluidez del sistema durante más tiempo. Por tanto, se plantea aquí la necesidad de estudiar en profundidad el origen y la naturaleza de esta señal que aparece en los sistemas de escoria activados con *waterglass*.

En las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG con sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado (Figura 5.37-a) se observa la señal cuando el reemplazamiento es del 10% y 20%, apareciendo dicho máximo a 19.5 y 18.5 minutos en los morteros con reemplazamiento del 10% y 20%, respectivamente. Cuando el reemplazamiento es del 50% de árido silíceo por árido reciclado no se observa ningún máximo durante los 30 minutos de ensayo. Por tanto, esto es debido a los dos factores antes descrito. Al aumentar el porcentaje de sustitución de árido silíceo por reciclado aumenta significativamente la demanda de líquido para alcanzar la consistencia plástica y, por tanto, disminuye el módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la disolución. Además, al aumentar el porcentaje de sustitución de partículas redondeadas (árido silíceo) por partículas más angulares (árido reciclado), provoca un amasado inicial más intenso. Ambos factores producen un retraso en la posible formación de flóculos, llegando a no observarse la señal durante los 30 minutos de duración de este ensayo, no pudiendo descartar que dicha señal aparezca a mayores tiempos si se alarga la duración del ensayo. Por tanto, surge

la necesidad de estudiar estos morteros a tiempos más largos de ensayo, para abordar la incógnita aquí señalada.

Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla para los morteros de AAFA-10M (Figuras 5.36-b y 5.37-b) y los morteros de OPC (Figuras 5.36-c y 5.37-c) presentan el mismo comportamiento anteriormente descrito. Cuanto mayor es el reemplazamiento de árido silíceo por árido reciclado, mayor es el valor de esfuerzo de cizalla inicial, debido a la mayor fricción existente entre las partículas del árido, ya que aumenta el porcentaje de huecos en el mortero, y disminuye la cantidad de pasta destinada a fluidificar el mortero.

5.1.3.3.2.3. Efecto en los parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ)

En las Figuras 5.39 y Figuras 5.40 se han representado los valores de torque obtenidos en el ensayo de curva de flujo (FCT) para los morteros de AAS, AAFA y OPC variando la naturaleza del árido (Figura 5.39) y el porcentaje de sustitución (Figura 5.40). Respecto al modelo reológico, observamos que morteros con árido silíceo, calizo o reciclado se ajustan perfectamente al modelo de Bingham. Además, se han determinado las variables g (N·mm) y h (N·mm·min) para cada mortero. Los datos se han transformado a las unidades convencionales como se ha descrito previamente en el apartado 5.1.2 y en el Anexo A de la presente Tesis Doctoral, obteniéndose los valores de esfuerzo umbral de cizalla dinámico ($\tau_{\text{dinámico}}$) y la viscosidad plástica (μ). Los valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ se presentan en la Tabla 5.27 en unidades fundamentales.

Tabla 5.27 Valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ , en unidades fundamentales, para los morteros de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con árido silíceo, árido calizo y árido reciclado.

Naturaleza Árido	AAS-WG			AAFA-10M			OPC		
	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)	$\tau_{\text{estático}}$ (Pa)	$\tau_{\text{dinámico}}$ (Pa)	μ (Pa.s)
100% S	28.42	0.72	26.16	50.97	40.15	6.60	119.99	97.35	4.89
100% C	62.52	1.80	55.99	106.55	95.00	12.71	142.82	110.61	4.89
100% R	75.78	31.49	42.02	127.03	94.82	7.82	224.92	111.78	4.40
90%S+10%R	38.16	15.88	26.65	59.55	49.17	7.34	123.96	99.87	4.89
80%S+20%R	48.27	27.61	39.85	76.42	64.42	9.54	126.13	101.05	4.89
50%S+50%R	54.85	30.40	40.83	86.16	73.53	9.29	174.58	109.53	4.65

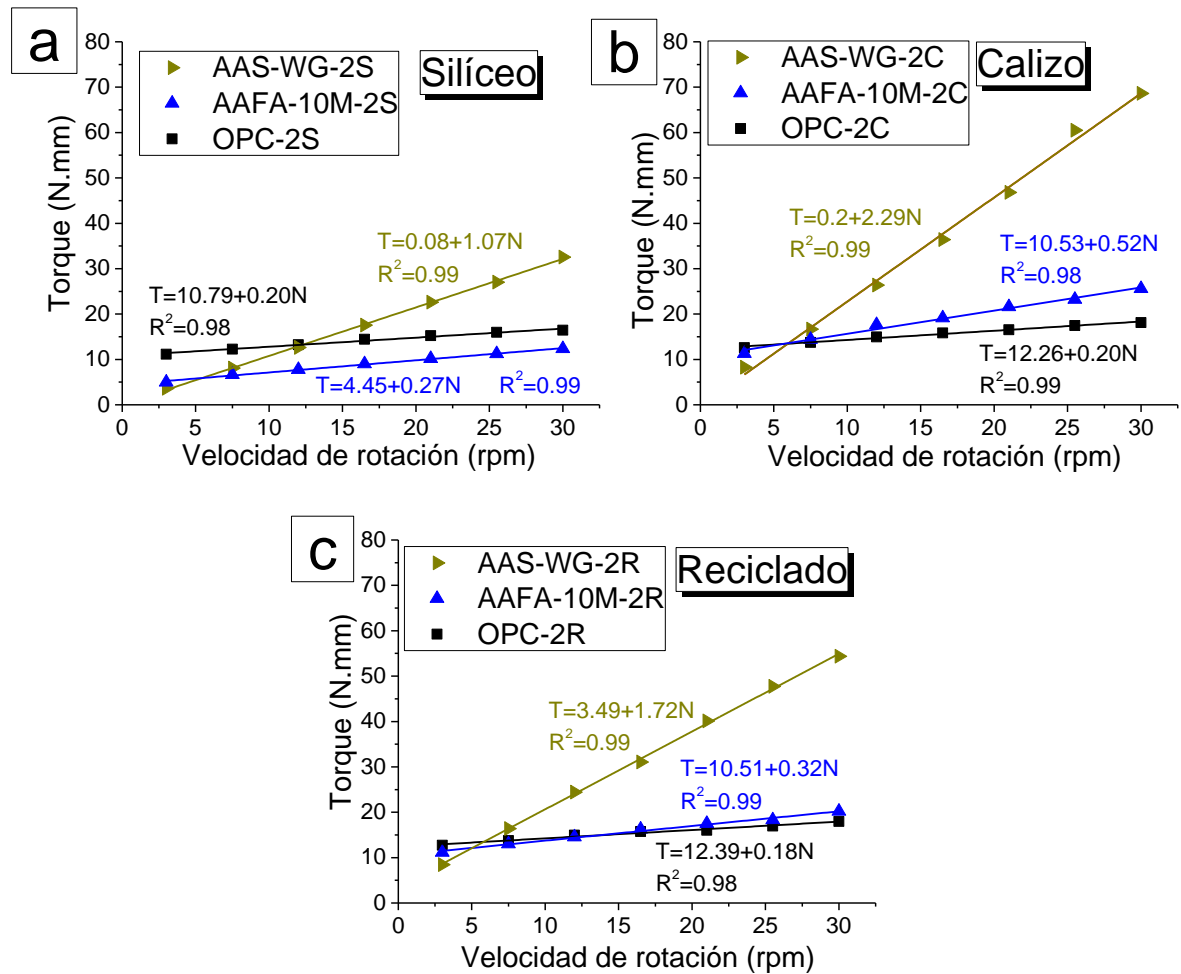


Figura 5.39 Ensayo de curva de flujo de los morteros con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$), variando el 100% en peso de la naturaleza del árido: a) Morteros con árido silíceo b) Morteros con árido calizo y c) Morteros con árido reciclado.

Los valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ se ven afectados al cambiar la naturaleza del árido (Tabla 5.27), ya que los factores de forma y textura de las partículas de los áridos tienen una fuerte influencia en la reología de los morteros (Westerholm et al., 2008; Hafid et al., 2016; Tattersall, 1991; Wallevik y Wallevik, 2011; Lopes Lina et al., 2014).

El árido calizo produce, independientemente del precursor o conglomerante utilizado, un incremento en todos los parámetros reológicos, comparado con los resultados obtenidos para el árido silíceo. Esto puede estar asociado a la forma y textura de las partículas de los áridos; las partículas de árido calizo son más angulares que las de árido silíceo (forma redondeada). Este resultado coincide con el observado por Gram (Gram, 2015). En este sentido, Hafid et al.

(Hafid et al., 2016) concluyeron que cuánto más esféricas eran las partículas, mayor era su empaquetamiento y menor el esfuerzo umbral de cizalla y viscosidad plástica inducidos.

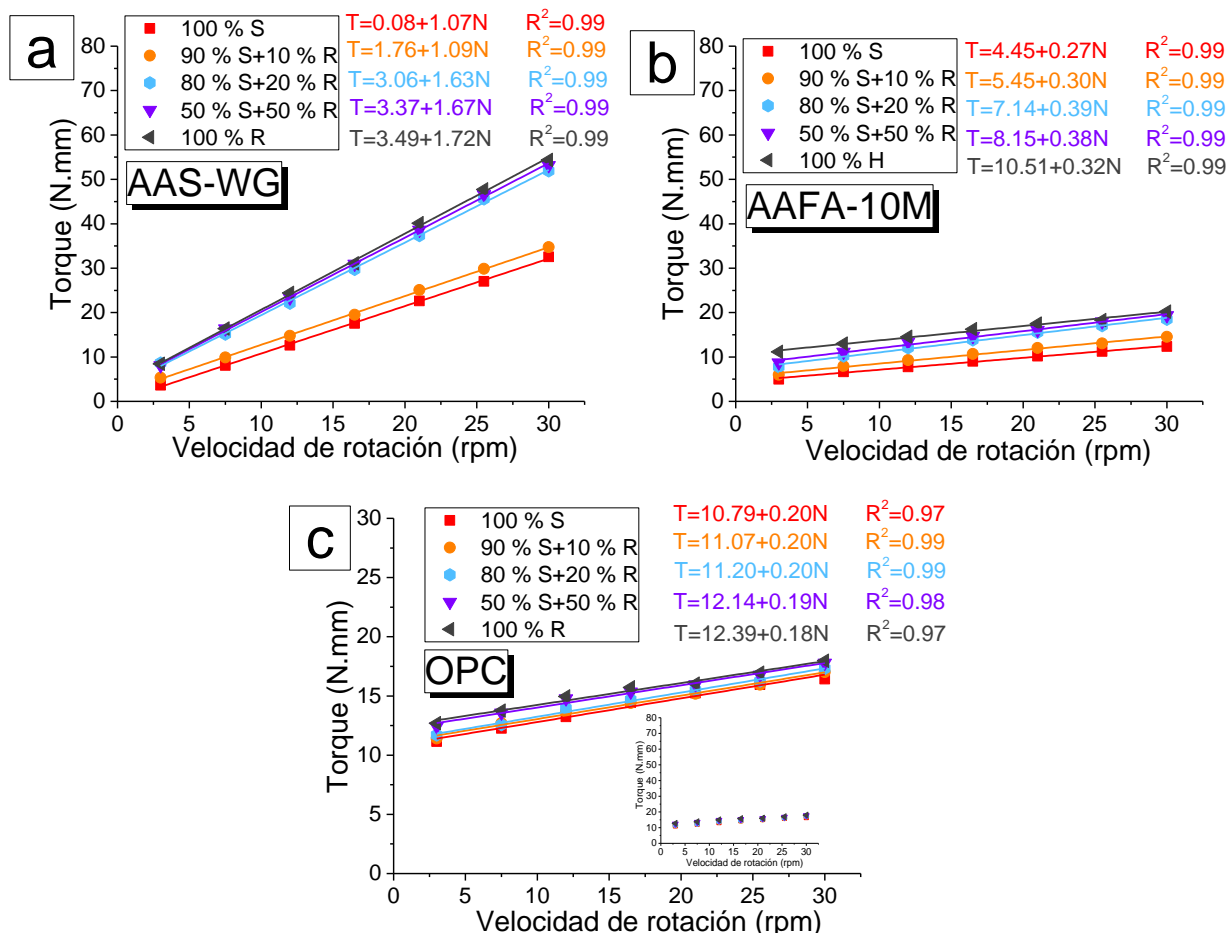


Figura 5.40 Ensayo de curva de flujo de los morteros con el ajuste lineal correspondiente ($T = g + hN$), variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado: a) Morteros de AAS-WG b) Morteros de AAFA-10M y c) Morteros de OPC

El reemplazamiento total de árido silíceo por árido reciclado provoca también un incremento en los valores de los parámetros reológicos puesto que el árido reciclado posee partículas más angulares y con una superficie más rugosa que el árido silíceo (ver Figura 4.20).

La sustitución total del árido silíceo por árido calizo o por árido reciclado provoca un incremento en el valor del $\tau_{\text{estático}}$, determinándose que los valores más elevados de $\tau_{\text{estático}}$ los presentan los morteros preparados con árido reciclado, debido a la influencia de la forma de las partículas y a la rugosidad de la superficie que poseen las partículas de árido reciclado (Westerholm et al., 2008; Erdoğan et al., 2008). Esto se manifiesta en todos los morteros de AACMs y morteros de OPC, indicando que la presencia del árido reciclado afecta negativamente a la fluidez de los morteros, independientemente del precursor o conglomerante

utilizados. Este efecto ya se conocía en morteros de OPC, pero es la primera vez que se ha demostrado en morteros de AACMs, ya que nunca antes se había estudiado la reología de estos morteros ecoeficientes.

Los morteros de OPC al presentar mayores valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ que los morteros de AACMs, se deduce que exhiben una mayor resistencia a fluir que los morteros de AACMs, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en todo este capítulo de la presente Tesis Doctoral. Independientemente si se varía el contenido de árido, el diámetro máximo del árido o la naturaleza del árido se ha demostrado que los valores de los esfuerzos umbrales de cizalla (dinámicos o estáticos) son superiores en los morteros de OPC que en los morteros de AACMs. También observamos el efecto fluidificante del *waterglass*, ya que los morteros de AAS-WG muestran los menores valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$.

Un análisis detallado de la Tabla 5.27 muestra que los morteros activados alcalinamente son más sensibles al cambio de la naturaleza del árido que los morteros OPC, y dentro de los morteros de AACMs se muestran más afectados los morteros de escoria activados con *waterglass* (AAS-WG). Al sustituir el 100% del árido silíceo por árido calizo, el valor de $\tau_{\text{estático}}$ del mortero de OPC incrementa un 16%, siendo este incremento de 55% y del 52% para los morteros de AAS-WG y AAFA-10M, respectivamente. Además, al sustituir el 100% del árido silíceo por árido reciclado, el valor de $\tau_{\text{estático}}$ del mortero de OPC incrementa un 47%, siendo este incremento de un 63% para los morteros de AAS-WG y del 60% para los morteros de AAFA-10M. El valor de $\tau_{\text{dinámico}}$ del mortero de OPC incrementa un 12% y 13% al sustituir todo el árido silíceo por árido calizo o por reciclado, respectivamente. Este incremento es de un 60% para los morteros de AAS-WG y del 57% para los morteros de AAFA-10M cuando se sustituye el árido silíceo por calizo y si se sustituye el árido silíceo por reciclado, el incremento de $\tau_{\text{dinámico}}$ es de 98% para los morteros de AAS-WG y del 58% para los morteros de AAFA-10M. Este mayor aumento de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ en los morteros de AACMs al modificar el árido silíceo por un árido más angular puede ser debido al conjunto de dos factores: la forma más angular del árido y la elevada viscosidad de la disolución activadora utilizada en los morteros AACMs. Un árido con forma más angular produce una mayor fricción entre las partículas del árido y las partículas del precursor. Además, la utilización de una disolución activadora con elevada viscosidad provoca un aumento en la fricción de las partículas. Dentro de los morteros de AACMs, el mortero de AAS-WG presenta un mayor incremento del valor del esfuerzo umbral de cizalla (tanto dinámico como estático) debido a que las partículas de escoria presentan una morfología angular (ver Figura 4.7) y las de ceniza volante son esféricas (ver Figura 4.12).

Analizando los datos de viscosidad plástica (μ) de la Tabla 5.27, se deduce que, independientemente del precursor, los morteros con árido silíceo presentan el valor más bajo μ , ya que cuánto más esféricas son las partículas del árido, mayor es su empaquetamiento, menor es la fricción generada entre las partículas y menor la viscosidad plástica inducida (Hafid et al., 2016; Gram, 2015). Independientemente del árido utilizado el mortero de OPC muestran los valores más bajo de μ mientras que para los morteros de AAS-WG se registraron los mayores valores de μ , lo que puede deberse a la formación de aglomerados debido a la elevada viscosidad de la disolución activadora (Puertas et al., 2014-b). Al reemplazar el 100% de árido silíceo por árido calizo, el valor de μ aumenta en mayor medida para los morteros de AAS-WG siendo este aumento de un 53%, mientras que el efecto de la variación de la naturaleza del árido es menos relevante en los morteros de AAFA (48%). En el mortero de OPC la viscosidad plástica no se ve modificada al cambiar el árido silíceo por calizo. Por tanto, se deduce que la naturaleza del árido afecta en mayor medida a los morteros de AACMs que a los morteros de OPC.

La sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado provoca un incremento en los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ al aumentar el porcentaje de sustitución (ver Tabla 5.27) en todos los morteros, debido a que las partículas redondeadas (árido silíceo) son sustituidas por partículas más angulares y con una superficie rugosa (árido reciclado), lo que aumenta la fricción entre las partículas y provoca un aumento en los valores de los esfuerzos umbrales (dinámico y estático). La sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado induce un incremento en el valor de la viscosidad plástica al aumentar el porcentaje de sustitución a causa del incremento de las partículas con morfología angular, lo que supone mayor fricción y, por tanto, mayor viscosidad plástica.

Las Figuras 5.41 y 5.42 muestran la variación del valor de $\tau_{\text{estático}}$ y μ cuando se reemplaza el árido silíceo (S) por reciclado (R) variando el porcentaje de sustitución (en peso) respecto al valor de $\tau_{\text{estático}}$ y μ de los morteros con 100% de árido silíceo. En la Figura 5.41 se observa como los morteros de AACMs experimentan un mayor incremento en los valores de $\tau_{\text{estático}}$ cuando el reemplazamiento es de hasta un 20% que los morteros de OPC. Respecto a la viscosidad plástica (ver Figura 5.42), los morteros de AAS-WG son más sensibles a la sustitución parcial del árido silíceo por reciclado que los morteros de AAFA-10M y OPC, siendo el reemplazamiento del 20% en peso dónde se producen los cambios más bruscos de μ .

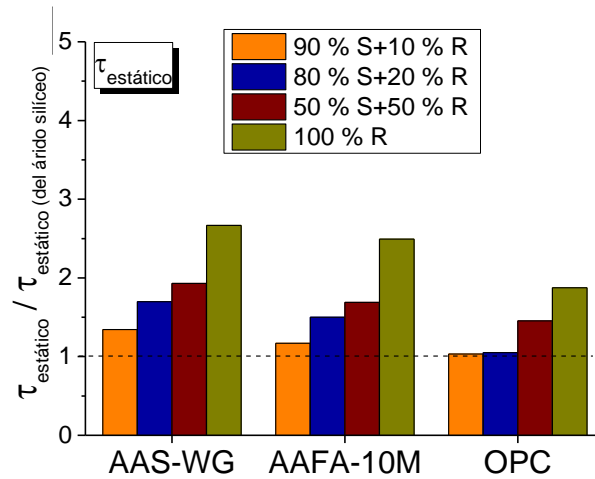


Figura 5.41 Variación del valor del esfuerzo umbral de cizalla estático ($\tau_{\text{estático}}$) cuando se reemplaza el árido síliceo (S) por reciclado (R) variando el porcentaje de sustitución (en peso).

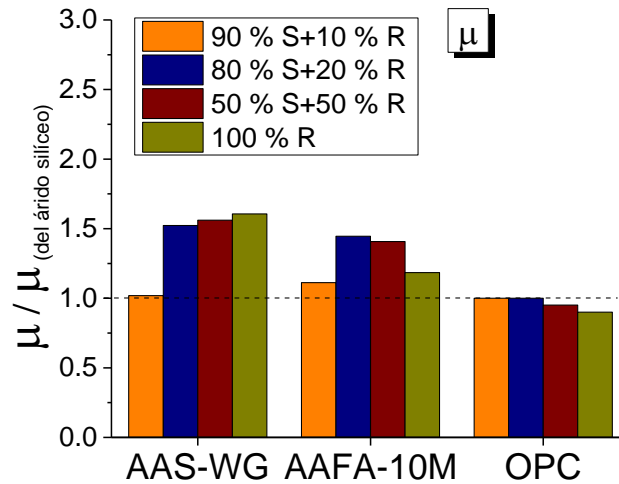


Figura 5.42 Variación del valor de la viscosidad plástica (μ) cuando se reemplaza el árido síliceo (S) por reciclado (R) variando el porcentaje de sustitución (en peso).

Es importante conocer la influencia que tiene la densidad de empaquetamiento en los parámetros reológicos ($\tau_{\text{dinámico}}$ y μ) al modificar la naturaleza del árido. Este estudio nunca antes ha sido realizado en morteros de AACMs, por lo que los resultados obtenidos son novedosos y serán de gran ayuda para la futura implantación de estos morteros ecoeficientes en el sector de la construcción.

Para ello, en la Figura 5.43 se ha representado $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ (Tabla 27) frente a la densidad de empaquetamiento (Tabla 26) cuando la sustitución del árido es total. En la Figura 5.43 se puede corroborar que la densidad de empaquetamiento es un factor determinante para predecir el valor de la viscosidad plástica (Figura 5.43-b), pero en el caso de $\tau_{\text{dinámico}}$ (Figura 5.43-a) conjuntamente con la densidad de empaquetamiento está implicado otro factor como es la textura de la superficie de la partícula. Esta fuerte influencia de la textura de las partículas del árido se ve reflejada en los morteros de AAS-WG y OPC, ambos con árido reciclado. Aun así, ambos parámetros reológicos disminuyen su valor al aumentar la densidad de empaquetamiento, al igual que sucedía en el apartado 5.1.3.2.2.3. La causa de este efecto es que los morteros con mayor densidad presentan menor ratio de vacíos por lo que mayor es la cantidad de pasta que dispersa las partículas de los áridos y menor es la fricción existente entre las partículas de áridos, ocasionando un menor valor de $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ . La variación de la naturaleza del árido afecta en mayor medida a los morteros de AACMs que a los morteros de OPC.

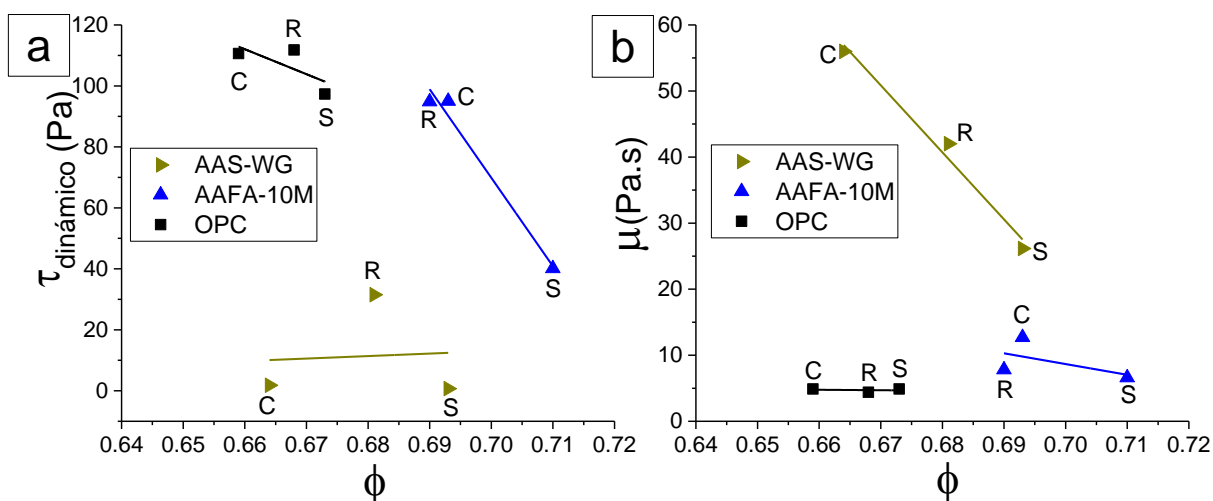


Figura 5.43 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con 100% de árido silíceo (S), 100% árido calizo (C) y 100% de árido reciclado (R). a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.

Algo semejante ocurre cuando se estudian estos mismos parámetros reológicos cuando la sustitución es parcial. En la Figura 5.44 se ha representado $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ (Tabla 27) frente a la densidad de empaquetamiento (Tabla 26) cuando se sustituye el árido silíceo por árido reciclado, siendo esta sustitución del 10% R (90%S+10%R), 20% R (80%S+20%R) y 50% R (50%S+50%R), y se determina que existe una correlación lineal para ambos parámetros en los tres morteros estudiados. Los parámetros reológicos disminuyen su valor al aumentar la densidad de empaquetamiento para los morteros de AAFA-10M y OPC. En los morteros de

AAS-WG parece ocurrir lo contrario, pero es importante destacar que no hay una gran variación de los valores obtenidos para las densidades de empaquetamiento ($\phi = 0.698$ para el mortero 90%S+10%R; $\phi=0.700$ para el mortero 80%S+20%R y $\phi=0.701$ para el mortero 50%S+50%R). Lo que si sucede en todos los morteros es que al sustituir parcialmente el árido silíceo por reciclado se observa un incremento en los valores de los parámetros reológicos a causa del incremento de las partículas con morfología angular, lo que supone mayor fricción y, por tanto, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ .

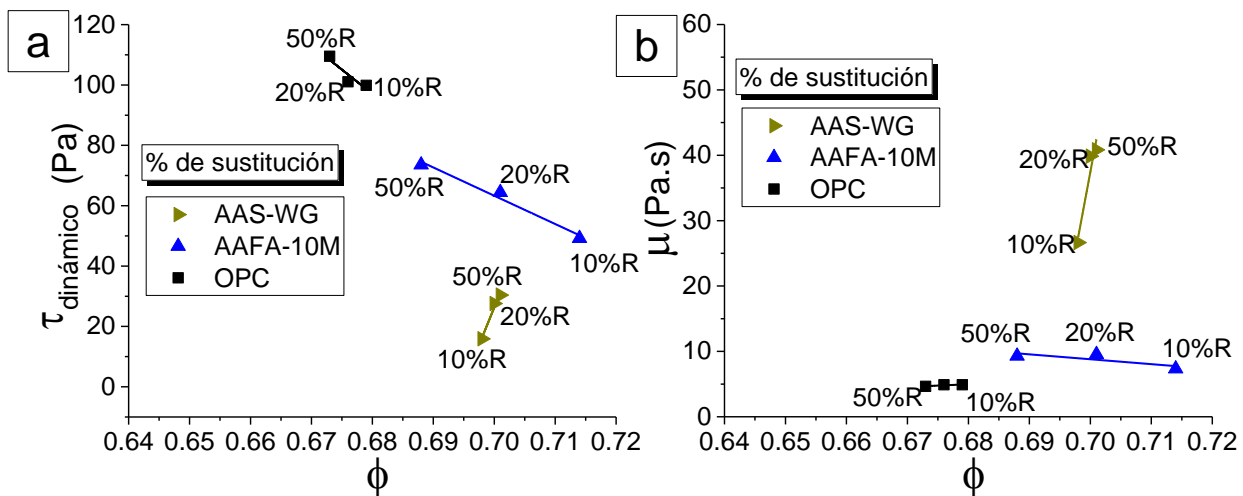


Figura 5.44 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y los parámetros reológicos para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con sustitución del árido silíceo por reciclado: 10% R (90%S+10%R), 20% R (80%S+20%R) y 50% R (50%S+50%R). a) Esfuerzo umbral de cizalla dinámico b) Viscosidad plástica.

Para el esfuerzo umbral de cizalla estático también se ha estudiado la correlación existente entre la densidad de empaquetamiento (Tabla 5.26) y el esfuerzo umbral de cizalla estático (Tabla 5.27) y se ha representado en la Figura 5.45. Al igual que ocurría con el valor de $\tau_{\text{dinámico}}$ (ver Figuras 5.43-a y 5.44-a) al disminuir la densidad de empaquetamiento los morteros experimentan un aumento de $\tau_{\text{estático}}$ para todos los morteros, excepto para AAS-WG cuando se realiza la sustitución parcial del árido silíceo por reciclado (ver Figura 5.45-b), por la razón antes explicada. Además, se observa que cuando se realiza la sustitución total por árido reciclado (ver Figura 5.45-a), los resultados de $\tau_{\text{estático}}$ están inducidos tanto por la densidad de empaquetamiento como por la textura de las partículas del árido reciclado, observándose este efecto más marcado en los morteros de AAS-WG y OPC.

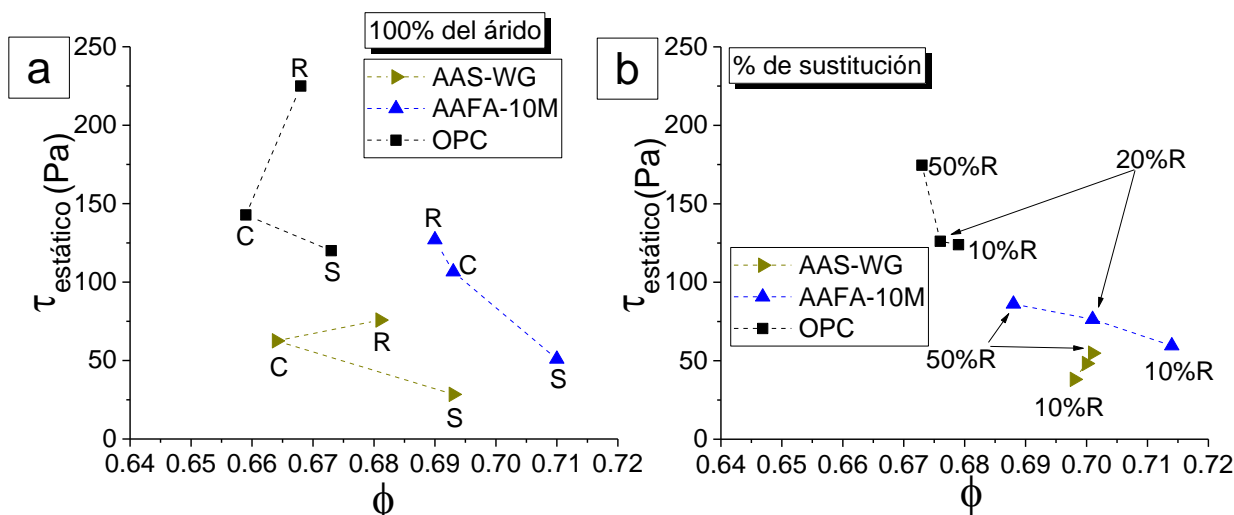


Figura 5.45 Correlación entre la densidad de empaquetamiento (ϕ) y $\tau_{\text{estático}}$ para los morteros 2:1 de AAS-WG, AAFA-10M y OPC con: a) Sustitución total b) Sustitución parcial del árido silíceo por reciclado: 10% R (90% S+10% R), 20% R (80% S+20% R) y 50% R (50% S+50% R).

También se ha estudiado la tixotropía en los morteros de AACMs. En la Figura 5.46 y 5.47 se ha representado $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento para los morteros con sustitución total y con sustitución parcial, respectivamente.

En la Figura 5.46 se puede determinar que los morteros de AAS-WG, independientemente de la densidad de empaquetamiento y del árido utilizado, presentan un mayor grado de tixotropía que los morteros de AAFA-10M y de OPC, por lo que los morteros de escoria activados con *waterglass* presentan un estado de mayor floculación que el resto de morteros estudiados. También se puede determinar que cuando nos encontramos con una densidad de empaquetamiento próxima a 0.68, el mortero AAS-WG-2R (con árido reciclado) presenta el menor grado de tixotropía que cuando tenemos morteros de AAS-WG con árido silíceo o calizo. Es importante señalar que en los morteros de AAS-WG con diferente D_{max} (apartado 5.1.3.2.2.3) esta misma densidad de empaquetamiento (0.68) fue la que presentaba una menor tixotropía. Al variar la naturaleza del árido, son los morteros de AAFA-10M los que presentan una menor perturbación en su microestructura. Para los morteros de OPC, el árido reciclado es el responsable de un estado de mayor floculación, comparando los resultados con el árido silíceo y calizo.

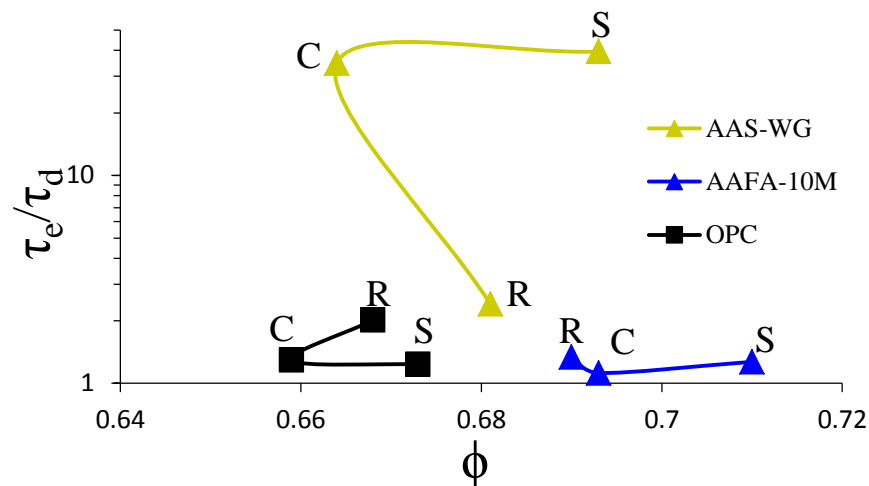


Figura 5.46 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento (ϕ) para los morteros con 100% de árido silíceo (S), calizo (C) y reciclado (R). Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.

En la Figura 5.47 se puede observar que al variar el porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado, son los morteros de AAS-WG los que presentan un mayor grado de tixotropía, mientras que los morteros de AAFA-10M son los que presentan una menor perturbación en su microestructura. En los morteros de OPC, al aumentar el porcentaje de remplazamiento del árido silíceo por reciclado se observa un aumento de la tixotropía debido, muy probablemente, a la mayor relación L/S utilizada, a la mayor cantidad partículas angulares y a la mayor rugosidad de las mismas. Este mismo efecto fue observado por González-Taboada (González-Taboada, 2016) en hormigones de autocompactante al incrementar el porcentaje de árido reciclado.

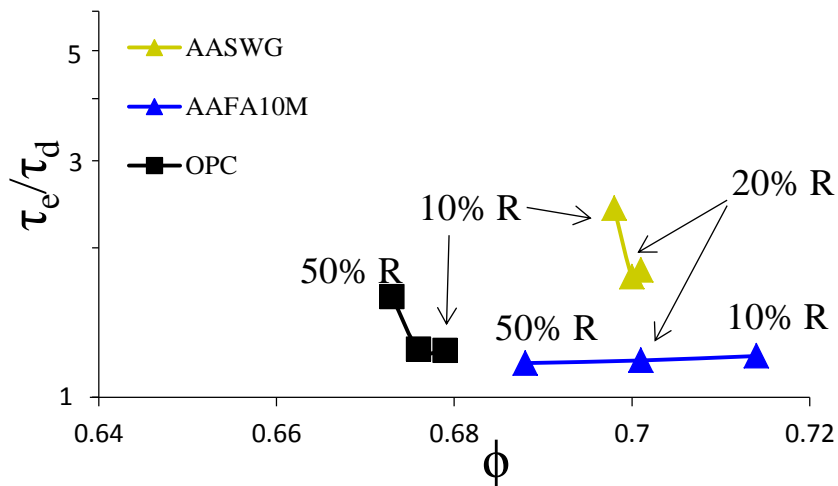


Figura 5.47 $\tau_{\text{estático}}/\tau_{\text{dinámico}}$ frente a la densidad de empaquetamiento (ϕ) para los morteros con sustitución parcial del árido silíceo por reciclado. Estudio de la tixotropía de los morteros ensayados.

5.1.3.3.2.4. Comportamiento mecánico de los morteros

En el estado endurecido de los morteros 2:1 se ha determinado la densidad (ver Figura 5.48) según la norma EN 1015-10, para los morteros con áridos con diferente naturaleza (ver Figura 5.48-a) y variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado (ver Figura 5.48-b).

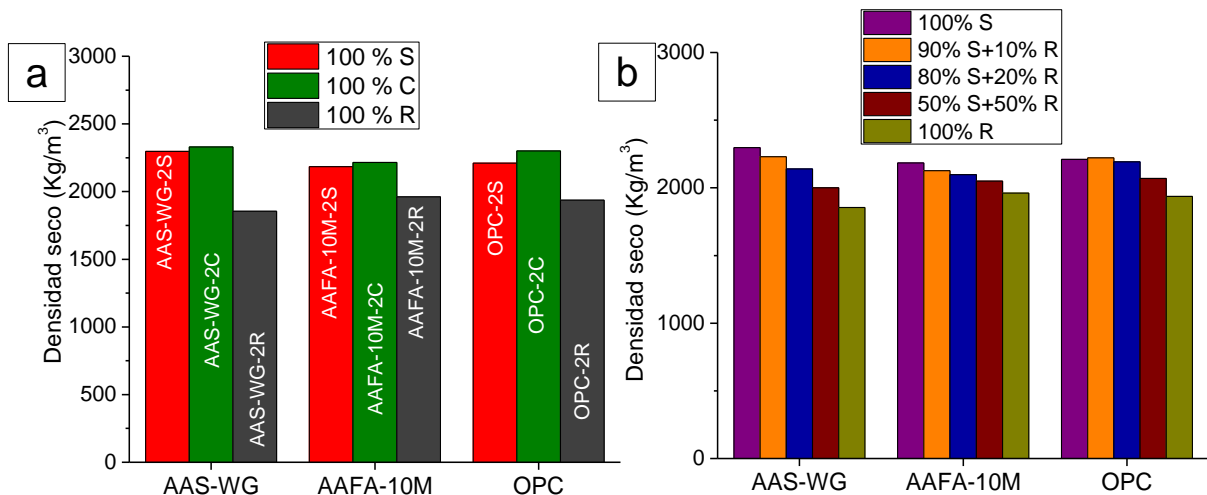


Figura 5.48 Densidad de los morteros en estado endurecido a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.

La modificación de la naturaleza del árido afecta a la densidad de los morteros en estado endurecido (ver Figura 5.48). Al sustituir completamente el árido silíceo por árido calizo (ver Figura 5.48-a), aumenta ligeramente el valor de la densidad, independientemente del precursor o conglomerante utilizado, ya que la densidad de árido calizo es superior a la del árido silíceo. Por el contrario, en todos los morteros estudiados, la sustitución total del árido silíceo por reciclado (ver Figura 5.48-a) disminuye notablemente el valor de dicha densidad porque para alcanzar la consistencia plástica los morteros con árido reciclado necesitaron mayor relación L/S, lo que redujo las densidades en estado endurecido. Además, se observa que los morteros de AAS-WG son más sensibles que los morteros de OPC y AAFA-10M a la sustitución total de árido silíceo por reciclado respecto a la densidad del mortero en estado endurecido, ya que el valor de la densidad decrece en un 19.3% para los morteros de AAS-WG, y esta disminución es del 10.2% y 12.4% para los morteros de AAFA-10M y OPC, respectivamente. El efecto de la sustitución parcial de árido silíceo por árido reciclado en la densidad en estado endurecido (ver Figura 5.48-b) presenta una tendencia a la baja a medida que los áridos reciclados se incorporan al mortero.

En el estado endurecido de los morteros 2:1 también se ha determinado las resistencias mecánicas obtenidas a 7 días. En la Figura 5.49 se muestran las resistencias a flexión con áridos con diferente naturaleza (ver Figura 5.49-a) y variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado (ver Figura 5.49-b). En la Figura 5.50 se muestran las resistencias a compresión de los morteros con áridos con diferente naturaleza (ver Figura 5.50-a) y variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado (ver Figura 5.50-b).

El análisis de los resultados de las resistencias a flexión cuando la sustitución es del 100% (ver Figura 5.49-a) muestra que la sustitución de árido silíceo por árido calizo provoca un incremento en las resistencias a flexión para los morteros de AAS-WG y OPC, mientras que cuando se sustituye el árido silíceo por reciclado, independientemente del precursor o conglomerante, disminuye el valor de dicha resistencia, ya que estos morteros precisaron una mayor cantidad de líquido para conseguir la consistencia plástica (ver Tabla 5.25), y durante el proceso de curado provoca una mayor porosidad, lo que refleja unas menores resistencias. Además, se observa que cuanto mayor es el porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado (ver Figura 5.49-b) mayor es la disminución del valor de la resistencia a flexión. Los morteros de OPC exhiben los mayores valores de resistencias a flexión comparado con los morteros de AACMs, ya que es menor la relación L/S (ver Tabla 5.25) utilizada en los morteros de OPC para alcanzar la consistencia plástica comparado con los morteros de AACMs.

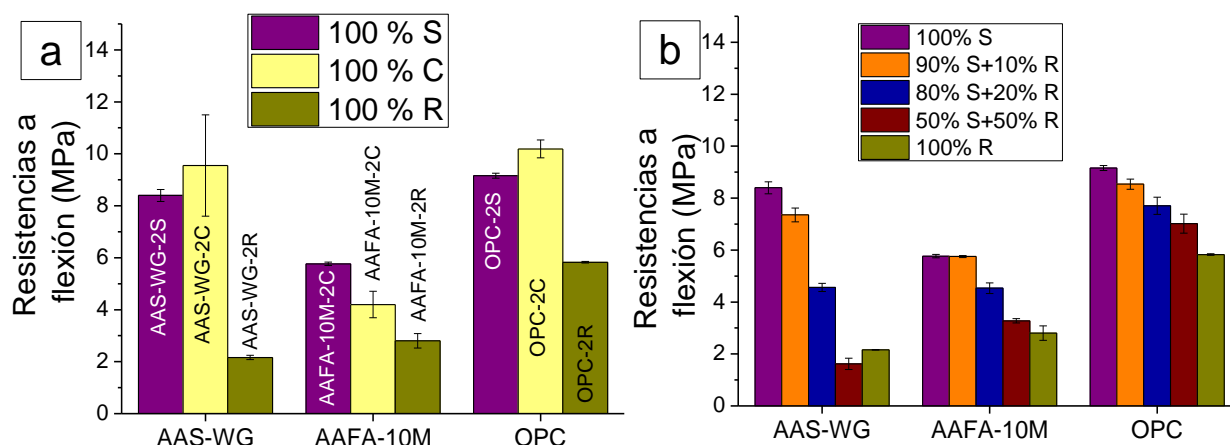


Figura 5.49 Resistencias a flexión a 7 días de los morteros a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.

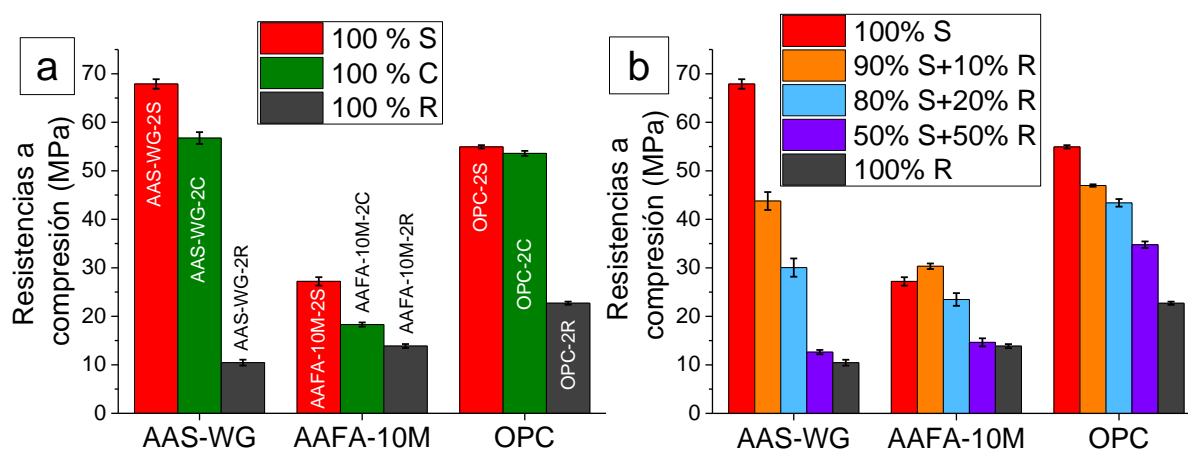


Figura 5.50 Resistencias a compresión a 7 días de los morteros a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.

Al sustituir el 100% de árido silíceo por árido calizo, todos los morteros experimentan una reducción en el valor de la resistencia a compresión (ver Figura 5.50-a), siendo los morteros de OPC los que experimentan la menor reducción de las resistencias a compresión comparado con los morteros de AACMs, observándose una reducción del 2.5% para los morteros de OPC, de un 16% para los morteros de AAS-WG y de un 33% para los morteros de AAFA-10M. Esto está en concordancia con las relaciones L/S obtenidas para que los morteros estudiados presenten consistencia plástica (ver Tabla 5.25). Por otra parte, la resistencia a la compresión (ver Figura 5.50-a) reveló un menor rendimiento de los morteros preparados con 100% de árido reciclado en comparación con los morteros que poseen árido silíceo. Este mismo comportamiento ha sido observado en morteros de OPC por varios autores

(Corinaldesi y Moriconi, 2009; Braga et al., 2012; Restuccia et al., 2016; Zhao et al., 2015). Esta reducción del valor de la resistencia a compresión es mucho mayor para los morteros de AAS-WG (reducción de un 85%) respecto a los morteros de AAFA y OPC (49% y 59%, respectivamente).

Por tanto, al sustituir completamente el árido silíceo por árido calizo o reciclado, provoca la disminución de las resistencias a compresión, ya que aumenta la relación L/S y disminuye la densidad de empaquetamiento (ver Tabla 5.26), lo que aumenta la porosidad en los morteros con áridos angulares (Vilane y Sabelo, 2016). Además, se observa que los morteros AAS-WG presentan los mejores valores de resistencias a compresión cuando el árido utilizado es 100% silíceo o calizo, mientras que, si el árido utilizado para su preparación es 100% reciclado, los morteros de AAS-WG poseen las resistencias a compresión más bajas, muy probablemente debido a la peor compactación de las partículas angulares de la escoria con las partículas angulares y rugosas del árido reciclado, lo que proporciona una mayor porosidad. A medida que aumenta el porcentaje de sustitución de árido silíceo por árido reciclado (Figura 5.50-b) disminuye el valor de las resistencias a compresión obtenidas (Saiz Martínez et al., 2015), siendo los morteros con sustitución parcial de árido silíceo 80:10 por árido reciclado los morteros que experimentan una mayor disminución de los valores de las resistencias mecánicas. Cuando se sustituye el 50 % de árido silíceo por árido reciclado, la disminución de las resistencias mecánicas es menos acusada.

En la Figura 5.51 se representa la correlación existente entre las resistencias compresión a los 7 días y densidad de empaquetamiento al variar la naturaleza del árido para los morteros de AACMs, siendo un estudio novedoso. Al comprar los morteros con 100% de árido silíceo con los morteros con 100% de árido calizo (ver Figura 5.51-a) se determina que al aumentar la densidad de empaquetamiento aumenta la resistencia a compresión, ya que un mayor grado de empaquetamiento de partículas conduce a un menor contenido de huecos. Por el contrario, se observa que cuando se realiza la sustitución total de árido silíceo por árido reciclado (ver Figura 5.51-a), los resultados de la resistencia a compresión están inducidos tanto por la densidad de empaquetamiento como por la textura de las partículas del árido reciclado, observándose este efecto más marcado en los morteros de AAS-WG y OPC. Cuando se sustituye el árido silíceo por árido reciclado, siendo esta sustitución del 10% R (90% S+10%R), 20% R (80% S+20%R) y 50% R (50% S+50%R) se determina que existe una correlación lineal para ambos parámetros en los tres morteros estudiados. La resistencia a compresión disminuye su valor al aumentar la densidad de empaquetamiento para los morteros de AAFA-10M y OPC. En general, los morteros de OPC presentan los valores más altos de resistencias a compresión,

independientemente del porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado, debido a que los morteros de OPC precisan de una menor relación L/S que los morteros de AACMs para alcanzar la consistencia plástica, y el aumento de la cantidad de líquido lleva asociada una bajada en los valores de las resistencias mecánicas.

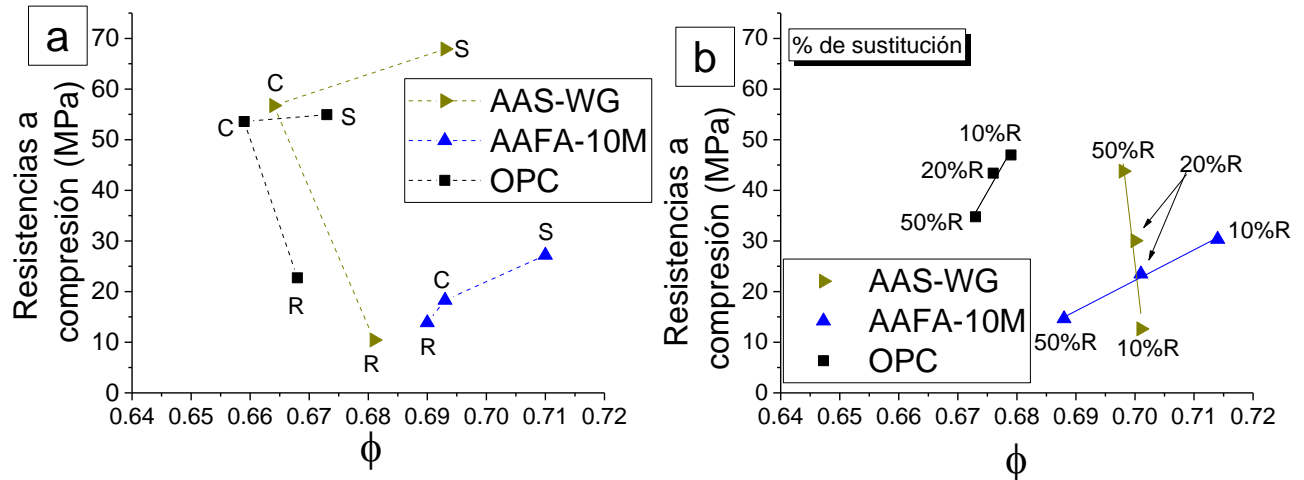


Figura 5.51 Resistencias a compresión a 7 días de los morteros frente a la densidad de empaquetamiento (ϕ) a) Con áridos con diferente naturaleza, b) Variando el porcentaje de sustitución (en peso) del árido silíceo por árido reciclado.

A continuación, se muestran los resultados más relevantes del estudio efecto de la naturaleza del árido y el porcentaje de reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado en el comportamiento reológico y mecánico de los morteros de AACMs.

- Cambios en la naturaleza del árido afectan de igual manera a la trabajabilidad de los morteros de AACMs y de OPC. Si el árido utilizado es silíceo o calizo, no se observan cambios importantes en la trabajabilidad de los morteros, mientras que si se utiliza árido reciclado de hormigón, la relación L/S necesaria para que los morteros presenten consistencia plástica es mucho más elevada. Sin embargo, sustituciones de hasta el 20% de árido silíceo por árido reciclado no afecta significativamente al contenido de líquido de los morteros estudiados.
- En todos los morteros, un incremento de la esfericidad de las partículas de árido conduce a menores valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ . La presencia de árido reciclado afecta negativamente a la fluidez de los morteros siendo los morteros de AAS-WG los más sensibles al cambio de la naturaleza del árido y los morteros de OPC los menos afectados a dicha variación. Los resultados han concluido que los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ dependen de la densidad de empaquetamiento del mortero así como de la textura de la superficie de la partícula del árido.
- La naturaleza del árido afecta al perfil de las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla en los morteros de AAS-WG. Dos posibles factores están implicados. En primer lugar, al aumentar el porcentaje de sustitución de árido silíceo por reciclado aumenta significativamente la demanda de líquido necesaria para alcanzar la consistencia plástica y, por tanto, disminuye la concentración de silicatos de la disolución, lo que conduce a la desaparición de la señal observada en morteros con árido silíceo. En segundo lugar, la sustitución de partículas redondeadas (árido silíceo) por partículas más angulares (árido reciclado), provoca un amasado inicial más intenso. Ambos factores producen un retraso en la posible formación de flóculos.
- La utilización de árido calizo o reciclado, en lugar de árido silíceo, reduce las resistencias mecánicas de los morteros, observándose las peores resistencias mecánicas para los morteros preparados con árido reciclado. En general, los morteros de OPC presentan los valores más altos de resistencias a compresión, independientemente del porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.

5.2. BIBLIOGRAFÍA

A

- Alonso, M.M., Palacios, M., Puertas, F., de la Torre, A.G. and Aranda, M.A.G., 2007. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Materiales de Construcción*. 57, nº 225, 65-81.
- Alonso, M.M., Vazquez, T., Palacios, M. and Puertas, F., 2011. Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement. *Proceedings of the 13th ICCI International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain*, 382, Abstract Book.
- Alonso, M.M., Rodríguez-Puertas, C., Varga, C., Torres-Carrasco, M., Rivilla, P. and Puertas, F., 2015. Comportamiento reológico, mecánico y microestructural de pastas y morteros de cementos alcalinos y eco-eficientes. *Reutilización de residuos vítreos. IV Congreso Ibero-americano sobre Betão Auto-compactável – BAC2015*.
- Alonso, M.M., Gismera, S., Blanco, M.T., Lanzón M. and Puertas, F., 2017. Alkali-activated mortars: Workability and rheological behavior. *Construction and Building Materials* 145. 576–587.
- Abedi, B., Mendes, R. and de Souza Mendes, P.R., 2019. Startup flow of yield-stress non-thixotropic and thixotropic materials in a tube. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 174, 437-445.

B

- Bager, D. H., Mette, R., and Rune, M. J., 2004. Rheology of self-compacting mortars-Influence of particle grading. *Nordic Concrete Research*. 26.
- Banfill, P.F.G., 1994. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Construction and Building Materials*. 8, 43–50.
- Banfill, P.F.G., 1995. Applications of rheology in mortar production. *Proceedings of the 4th International Masonry Conference*.
- Banfill, P.F.G., 2003. The rheology of fresh cement and concrete. A review. *Proc. XI International Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, South Africa, 50-62.
- Banfill, P.F.G., 2006. *Rheology of fresh cement and concrete*. Frank Gower Published in Rheology Reviews.

- Barnes, H.A., 1997. Thixotropy -a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70. 1-33.
- Bentz, D.P. and Ferraris, C.H., 2010. Rheology and setting of high volume fly ash mixtures. *Cement and Concrete Composites*. 32, 265–270.
- Braga, M., Brito, J., Veiga, R., 2012. Incorporation of fine concrete aggregates in mortars. *Construction and Building Materials*.36, 960–968.
- Burgos-Montes, O., Palacios, M., Rivilla, P.and Puertas, F., 2012. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions” *Construction and Building Materials*. 31, 300-309.

C

- Carro-López, D., González- Fonteboa, B., de Brito, J., Martínez-Abella, F., González-Taboada, I. and Silva, P., 2015. Study of the rheology of self-compacting concrete with fine recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials*. 96. 491-501.
- Celik, T. and Marar, K., 1996. Effects of crushed stone dust on some properties of concrete. *Cement and concrete research*. 26, 7, 1121–1130.
- Chindaprasirt, P., Buapa, N. and Cao. H.T., 2005. Mixed cement containing fly ash for masonry and plastering work. *Construction and Building Materials*.19, 612–618.
- Chunran, W. and Shicong, K., 2019. Effects of high-calcium sepiolite on the rheological behaviour and mechanical strength of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*. 196, 105-114.
- Corinaldesi, V. and Moriconi, G., 2009. Behaviour of cementitious mortars containing different kinds of recycled aggregate. *Construction and Building Materials*. 23, 289-294.
- Cortes, D.D., Kim, H.K., Palomino, A.M. and Santamarina, J.C., 2008. Rheological and mechanical properties of mortars prepared with natural and manufactured sands *Cement and Concrete Research*. 38, 1142-114.
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. and Banfill, P.F.G., 2009. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta* .48, 447–455.

D

- De Larrard, F., 1999. Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach. E & FN Spon, New York, USA.
- De Souza Mendes, P.R., 2009. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids J. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 164, 66-75.
- Diederich, P., Mouret, M., de Ryck, A., Ponchon, F. and Escadeillas, G., 2012. The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility - relationships between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and the flow at different states, from powder to cement-based suspension. Powder Technology. 218, 90-101.

E

- EN 1015-3: 2000: Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas).
- EN 1015-6:1999/A1: 2007: Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 6: Determinación de la densidad aparente del mortero fresco.
- EN 1015-10: 2000/A1: 2007: Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido.
- EN 1097-3: 1999: Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 3: Determinación de la densidad aparente y la porosidad.
- EN 1097-6: 2014: Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua.
- EN 13395-1: 2002: Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la trabajabilidad. Parte 1: Ensayo de escurrimiento de los morteros tixotrópicos.
- EN 196-1: 2016: Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength.
- Erdoğan, S.T., Martys, N.S., Ferraris, C.F. and Fowler, D.W., 2008. Influence of the shape and roughness of inclusions on the rheological properties of a cementitious suspension. Cement and Concrete Composites. 30, 393-402.
- Evcin, A., 2011. Investigation of the effects of different deflocculants on the viscosity of slips. Scientific Research and Essays. 6,11, 2302-2305.

F

- Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G. and Puertas, F., 1999. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cement and Concrete Research*. 29, 8. 1313-1321.
- Fernandez-Jimenez, A., Puertas, F., Sobrados, I. and Sanz, J., 2003. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society*. 86, 8, 1389–1394.
- Ferraris, C. F., 1999. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 104. 5. 461-478.
- Flatt, R.J., Larosa, D. and Roussel, N., 2006. Linking yield stress measurements: Spread test versus Viskomat. *Cement and Concrete Research*. 36, 99-109.

G

- Gołaszewski, J., 2008. Influence of cement properties on rheology of fresh cement mortars without and with superplasticizer. *Architecture civil engineering environment*. 4, 49-66.
- Gołaszewski, J., Cygan, G. and Drewniok, M., 2014. The influence of composition on thixotropic behaviour of cement mortar. *Journal of Transportation Engineering and Technology*. 1B 21-28.
- González-Taboada, I., 2016. Self-compacting recycled concrete: basic mechanical properties, rheology, robustness and thixotropy. PhD Thesis, Universidad de la coruña, Spain.
- González-Taboada, I., González-Fontebo, B., Martínez-Abella, F. and Seara-Paz, S., 2017. Analysis of rheological behaviour of self-compacting concrete made with recycled aggregates. *Construction and Building Materials*. 157, 18-25.
- Gram, A., 2015. Modelling Bingham Suspensional Flow Influence of Viscosity and Particle Properties Applicable to Cementitious Materials. Doctoral Thesis Stockholm.

H

- Haach, V.G., Vasconcelos, G. and Lourenco, P.B., 2011. Influence of aggregates grading and water/cement ratio in workability and hardened properties of mortars. *Construction and Building Materials*. 25. 2980-2987.
- Hafid, H., Ovarlez, G., Toussaint, F., Jezequel, P.H. and Roussel, N., 2016. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars. *Cement and Concrete Research*. 80, 44–51
- Harini, M., Shaalini, G. and Dhinakaran, G., 2012. Effect of size and type of fine aggregates on flowability of mortar. *KSCE Journal of Civil Engineering*. 16, 163-168
- Hanžič H., Mautinger A., Jurič B. and Oliveira L.A.P., 2018. Water retention capability of mortars made of recycled aggregate. In: *Proceedings of the SB08 World Sustainable Building Conference Melbourne*, 615-621.
- Hu J., 2005. A study of Effects of Aggregate on Concrete Rheology. PhD thesis, Iowa 340 University, USA.
- Hu, J. and Wang, K., 2007. Effects of size and uncompacted voids of aggregate on mortar flow ability. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 5, 75-85.

K

- Koehler, E.P. and Fowler, D.W., 2003. Summary of concrete workability test methods. ICAR Report 105.1.
- Koehler, E.P. and Fowler, D.W., 2004. Development of a portable rheometer for fresh Portland cement concrete. Research report ICAR. 105-3F.
- Kramar, S., Šajna, A., Ducman, V., 2016. Assessment of alkali activated mortars based on different precursors with regard to their suitability for concrete repair. *Construction and Building Materials* 124. 937–944.
- Kwan, A.K.H. and Mora, C.F., 2001. Effects of various shape parameters on packing of aggregate particles. *Magazine of Concrete Research*. 53,2, 91-100.
- Kwan, A.K.H. and Fung, W.W.S., 2009. Packing density measurement and modelling of fine aggregate and mortar. *Cement and Concrete Composites*. 31, 349–357.
- Kwan, A.K.H. and Li Y., 2013. Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar. *Construction and Building Materials*. 42, 137–145.

- Kwan, A.K.H. and McKinley, M., 2014. Packing density and filling effect of limestone fines. *Advances in Concrete Construction*. 2, 3, 209-227.
- Kwasny, J., Sonebi, M., Plasse, J. and Amziane, S., 2015. Influence of rheology on the quality of surface finish of cement-based mortars. *Construction and Building Materials*. 89, 102–109.

L

- Liddell, P.V. and Boger, D.V., 1996. Yield stress measurements with the vane. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 63. 235-261.
- Li, L.G., Lin, C.J., Chen, G.M., Kwan A.K.H. and Jiang, T., 2017. Effects of packing on compressive behaviour of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*. 157, 757-777.
- Lim, S.K., Tan, C.S., Chen, K.P., Lee, M.L. and Lee, W.P., 2013. Effect of different sand grading on strength properties of cement grout. *Construction and Building Materials*. 38, 348–355.
- Lopes Lima, P.R., Toledo Filho, R.D. and da Fonseca Martins, O., 2014. Influence of recycled aggregate on the rheological behavior of cement mortar. *Key Engineering Materials*. 600, 297-307.
- Lowke D., 2009. Superplasticizers and Thixotropy of Fresh Concrete. 9th ACI International Conference on Superplasticizers & 10th International Conference on Recent. Seville. Spain. 11-37.

M

- Marar, K. and Eren, O., 2011. Effect of cement content and water/cement ratio on fresh concrete properties without admixtures. *International Journal of Physical Sciences*. 6, 5752-5765.
- Møller, P.C.F, Mewis, J. and Bonn, D., 2006. Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft matter*. 2, 274-283.
- Myers R.J., Bernal S.A., San Nicolas R. and Provis J.L., 2013. Generalized structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir*. 29, 5294–5306.

N

- Nel Quiroga, P. and Fowler, D.W., 2004. The Effects of Aggregate Characteristics on the Performance of Portland Cement Concrete. Research Report ICAR – 104-1F.
- Neno, C., de Brito, J. and Veiga, R., 2014. Using fine recycled concrete aggregate for mortar production. *Materials Research*. 17, 168-177.
- Ng, S. and Justnes, H., 2016. Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash. *Cement and Concrete Composites*. 65, 41-54.
- Nguyen. Q.D. and Boger. D.V., 1992. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics* 24. 47–88.
- Nguyen, Q.D., Akroyd,, T., De Kee, D.C. and Zhu, L., 2006. Yield stress measurements in suspensions: an inter-laboratory study. *Korea-Australia Rheology Journal*. 18, 1, 15–24.

P

- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli,C., Palomo, A. and Chindaprasirt, P., 2015. *Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes*, Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- Palacios M., 2006. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.
- Palacios, M., Banfill, P. and Puertas, F., 2008. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI Mater. J*. 105. 140–148.
- Palacios, M., Alonso, M.M., Vargas, C. and Puertas, F., 2019. Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes. *Cement and Concrete Composites*. 95, 277-284.
- Palomo, A., Banfill, P.F.G., Fernández-Jiménez, A. and Swift, D.S., 2005. Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements. *Advances in Cement Research*. 17, 143–151.
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O. and Fernández-Jiménez, A., 2014. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de la Construcción*. 64, 315 .
- Powers, T.C, 1968. *The properties of fresh concrete*. John Wiley & Sons, New York.

- Provis, J.L. and Bernal, S.A., 2014. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*. 44, 299-327.
- Provis, J.L., Palomo, A. and Shi, C., 2015. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 78, 110-125.
- Puertas F., Fernández-Jiménez A. and Blanco-Varela M.T., 2004. Pore solution in alkaliactivated slag cements pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 34, 139–148.
- Puertas, F., Palacios, M., Gil- Maroto, A. and Vázquez, T., 2009. Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type. *Cement and Concrete Composites*. 31, 277-284
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A. and Rodríguez, J., 2011. A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*. 31, 2043–2056.
- Puertas, F. and Torres-Carrasco, M., 2014. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. *Cement and Concrete Research*. 57, 95-104.
- Puertas, F., Varga, C. and Alonso, M.M., 2014-b. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites* 53. 279-288.



- Qian, Y. and Kawashima, S., 2018. Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy. *Cement and Concrete Composites*. 86, 288-296.

R

- Reddy, B.V. and Gupta, A., 2008. Influence of sand grading on the characteristics of mortars and soil–cement block masonry. *Construction and Building Materials*. 22, 1614–1623.
- Restuccia, L., Spoto, C., Ferro, G.A. and Tulliani, J.M., 2016. Recycled Mortars with C&D Waste. *Procedia Structural Integrity*. 2, 2896–2904.
- Richardson, I.G., 2014. Model structures for C-(A)-S-H (I). *Acta Cryst. B*. 70, 903-923.
- Roussel, N., 2006. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. *Cement and Concrete Research*. 36, 1797-1806.
- Roussel, N., 2012-a. Thixotropy: from measurement to casting of concrete, in: Roussel, N. (Ed) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited.
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S. and Brumaud, C., 2012-b. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 42, 148-157.
- Ruiz-Santaquiteria, C., Torres-Carrasco, M., Alonso, M.M. and Puertas, F., 2013. Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos. *Workshop on Environmental Impact of Buildings (WEIB)*.

S

- Saiz Martínez, P., González Cortina, M. and Fernández Martínez, F., 2015. Use of fine recycled aggregates from construction and demolition waste, CDW, in masonry mortar manufacturing. *Proceedings of the II International congress on sustainable construction and eco-efficient solutions*. 410-421.
- Sant, G. and Ferraris, C.H., 2010. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. *Cement and Concrete Research*. 38. 1286–129.
- Schneider, J., Cincotto, M. A. and Panepucci, H., 2001. ^{29}Si and ^{27}Al higher resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research*. 31, 993–1001.
- Senff, L., Barbeta, P.A., Repette, W.L., Hotza, D.; Paiva, H., Ferreira, V.M. and Labrincha, J.A., 2009. Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments. *Construction and Building Materials*. 23, 3107–3111.

- Senff, L., Modolo, R.C.E., Santos Silva, A., Ferreira, V.M., Hotza, D. and Labrincha, J.A., 2014. Influence of red mud addition on rheological behavior and hardened properties of mortars *Construction and Building Materials*.65, 84-91.
- Shaughnessy, R., and Clark, P.E., 1988. The rheological behavior of fresh cement pastes. *Cement and concrete research*. 18, 327-341.
- Shi, C., Jiménez-Fernández, A. and Palomo, A., 2011. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 41, 750–763.
- Silva, R.V., Brito, J. and Dhir, R.K., 2016. Performance of cementitious renderings and masonry mortars containing recycled aggregates from construction and demolition wastes. *Construction and Building Materials*.105, 400–415.

T

- Tattersall, G.H. and Banfill P.F.G., 1983. *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman. Advanced Publishing Program, London.
- Tattersall, G.H., 1991. *Workability and Quality Control of Concrete*. E & FN Spon.

V

- Vance K., Dakhane A., Sant G. and Neithalath N., 2014. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration. *Rheological Acta*. 53, 843-855.
- Varga C., 2015. *Cementos activados alcalinamente. comportamiento reológico y durable en medio ácido*. PhD Thesis, UNED, Spain.
- Vilane, B.R.T and Sabelo, N., 2016. The Effect of Aggregate Size on the Compressive Strength of Concrete. *Journal of Agricultural Science and Engineering*. 2, 6, 66-69.

W

- Wallevik, O.H. and Wallevik, J.E., 2011. Rheology as a tool in concrete science: the use of rheographs and workability boxes. *Cement and Concrete Research*. 41, 1279-1288.
- Westerholm, M., Lagerblad, B., and Forssberg, E., 2007. Rheological properties of micromortars containing fines from manufactured aggregates. *Materials and Structures*. 40, 615–625.
- Westerholm, M., Lagerblad, B., Silfwerbrand, J. and Forssberg, E., 2008. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars. *Cement and Concrete Composites*. 30, 274–282.
- Wong, H.H.C and Kwan A.K.H., 2008. Packing density of cementitious materials: part 1–measurement using a wet packing method. *Materials and Structures*. 41, 4, 689–701.

Y

- Yıldız, N., Erol, M., Baran, B., Sarıkaya, Y. and Calımlı, A., 1998. Modification of rheology and permeability of Turkish ceramic clays using sodium silicate. *Applied Clay Science*. 13, 65–77.

Z

- Zhang, M.H. and Ferraris, C.F., 2010. Measurement of yield stress for concentrated suspensions using a plate device. *Materials and Structures*. 43, 47–62.
- Zhao, Z., Remond, S., Damidot, D. and Xu, W., 2015. Influence of fine recycled concrete aggregates on the properties of mortars. *Construction and Building Materials*. 81, 179–186.

6. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE ESCORIAS ACTIVADAS CON WATERGLASS. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y ESTRUCTURA DE LOS PRODUCTOS INICIALES DE REACCIÓN

Tras el estudio del comportamiento reológico de morteros de AACMs se ha observado que los morteros de AAS-WG exhiben un comportamiento reológico anómalo y muy diferenciado al resto de los morteros estudiados. Además, estudios anteriores (Palacios, 2006-a; Palacios et al., 2008; Puertas et al., 2018) revelaron que las pastas, morteros y hormigones de AAS-WG presentaban pérdidas de trabajabilidad muy rápidas. Estos fenómenos se han asociado a la formación de nano y microestructuras de unos primeros productos de reacción. Sin embargo, hasta la fecha, esto no ha sido demostrado experimentalmente, siendo primordial profundizar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en el comportamiento reológico de los sistemas de AAS-WG e identificar y caracterizar la nano y microestructura de los posibles productos de reacción formados a tiempos muy cortos.

Con el fin de indagar en las posibles causas de ese comportamiento reológico anómalo y de los rápidos fraguados que sufren las pastas, morteros y hormigones de AAS-WG, se ha decidido ahondar en la relación existente entre los procesos reactivos de la escoria y de la naturaleza de los productos de reacción formados con el comportamiento reológico atípico que presentan estos sistemas. Para facilitar el estudio, se ha decidido suprimir el factor del árido y así centrar la investigación en pastas de AAS-WG.

Asimismo, ha sido necesario desarrollar nuevas metodologías que nos permitan parar los procesos reactivos de las pastas de AAS-WG estudiadas y que garanticen la conservación de su microestructura.

6.1. MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

6.1.1. MATERIALES

En este estudio se han utilizado la escoria vítrea de horno alto (BFS) y el cemento Portland (OPC) CEM I 52.5R cuya caracterización química, mineralógica y física se ha presentado en el Capítulo 4 (apartado 4.2.1) de la presente Tesis Doctoral. Se prepararon pastas de OPC cuyo comportamiento reológico se ha comparado con el de pastas de escoria activada alcalinamente.

Para la activación alcalina de la escoria se prepararon diferentes disoluciones activadoras con concentraciones del 4% y 5% Na_2O en masa de escoria. Los reactivos químicos usados para la elaboración de estas disoluciones activadoras fueron: NaOH en forma de lentejas (Scharlau de pureza del 98%), Na_2CO_3 (Panreac, 99.8% de pureza) y silicato sódico comercial (*waterglass* (WG)) de densidad 1.36 g/cm^3 y composición de 8% Na_2O y 27% SiO_2 (Merck).

La escoria vítrea de horno alto se activó con tres disoluciones diferentes:

- NaOH
- NaOH/ Na_2CO_3 (50/50 en % en peso)
- *Waterglass* ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + NaOH) con módulos $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0.8, 1.2, 1.5 y 2.0

La Tabla 6.1 muestra la nomenclatura empleada para cada una de las pastas junto con las características físicas y químicas de las diferentes disoluciones utilizadas en este estudio. La concentración de iones OH^- se determinó mediante valoración con HCl (Ruiz-Santaquiteria et al. 2013).

Tabla 6.1 Nomenclatura de las pastas de escoria activada alcalinamente y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.

Precursor	Nomenclatura	Activador	Na ₂ O (%)	SiO ₂ /Na ₂ O (%)	Densidad (g/cm ³)	[OH] mol/L
BFS	AAS-N4	NaOH	4	-	1.00	4.00
	AAS-N5		5	-	1.00	4.40
BFS	AAS-NC4	NaOH/ Na ₂ CO ₃	4	-	1.00	4.4
	AAS-NC5		5	-	1.00	5.1
BFS	AAS-WG4-0.8	WG	4	0.8	1.15	4.9
	AAS-WG4-1.2			1.2	1.17	4.6
	AAS-WG4-1.5			1.5	1.19	4.7
	AAS-WG4-2			2	1.20	4.8
BFS	AAS-WG5-0.8	WG	5	0.8	1.18	5.0
	AAS-WG5-1.2			1.2	1.20	5.1
	AAS-WG5-1.5			1.5	1.21	5.0
	AAS-WG5-2			2	1.28	5.1

6.1.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

A continuación, se exponen las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización física, mineralógica y microestructural de las pastas estudiadas en el presente capítulo.

- Calorimetría de conducción isoterma. El estudio de la cinética de reacción de la pasta de AAS-WG se monitorizó en un calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC).
- Determinación del área BET por adsorción de nitrógeno. Se utilizó un analizador TriStar 3000 de Micromeritics (Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC). Previo al análisis, las muestras se desgasificaron mediante tratamiento a 40 °C durante 16 h bajo flujo de N₂ (Yates, 2012).
- Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Para el estudio cualitativo y cuantitativo de la composición química de la fase acuosa de las pastas se utilizó un espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP Optical (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). El registro de datos se realizó con un flujo de plasma de 15.00 L/min, flujo nebulizador: 0.85 L/min y un tiempo de lectura de 5 segundos y altura de la antorcha: 12 mm. Los resultados obtenidos mediante ICP-AES vienen expresados en ppm y se transformaron a mmol/L. La extracción de la fase acuosa se realizó mediante la técnica de “pore pressing” (Puertas et al., 2004). Inmediatamente después de su extracción, las muestras se filtraron con un filtro de membrana de nylon de 0.45 µm, se midió el pH y las disoluciones fueron diluidas con HNO₃ 2% con el fin de evitar su carbonatación y precipitación.

También fueron utilizadas técnicas instrumentales descritas en el Capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral como son:

- Granulometría de difracción por rayos láser (apartado 4.1.1.1.1)
- Difracción de Rayos X (DRX) (apartado 4.1.3.1)
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) (apartado 4.1.3.2)
- Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido por Spin de Ángulo Mágico (RMN-MAS) de ²⁹Si y ²⁷Al (apartado 4.1.3.3)
- Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD) (apartado 4.1.3.4)
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas (EDX) (apartado 4.1.3.5)

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1. REOLOGÍA DE LAS PASTAS

6.2.1.1. Metodología de ensayo

Se elaboraron pastas de escoria vítrea de horno alto activadas alcalinamente (AAS). Para ello, se mezclaron 80 gramos de escoria con la disolución activadora correspondiente, mediante agitación mecánica con un agitador de espas Ika- Junker con una varilla agitadora y a una velocidad de 700 rpm durante 3 minutos. Todas las pastas de AAS se prepararon con una relación líquido/sólido (L/S) de 0.55.

El mismo procedimiento se empleó para preparar las pastas de cemento Portland (OPC). Estas pastas se elaboraron con agua desionizada con una relación L/S de 0.45.

Las pastas, inmediatamente después de su mezcla, se introdujeron en un viscosímetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1, con un rotor cilíndrico (Z38/S) con acanaladuras para evitar fenómenos de deslizamiento de las pastas y se ensayaron durante 45 minutos a velocidad constante de 100 s^{-1} y 200 s^{-1} . La temperatura de ensayo fue de 25°C .

6.2.1.2. Influencia de la composición de la pasta y la velocidad de cizalla del ensayo

Se ha determinado la influencia de la composición de la pasta, así como la velocidad de ensayo en el comportamiento reológico de las pastas de escoria activadas alcalinamente. En este capítulo se van a comparar datos de esfuerzo de cizalla porque se ha verificado que los resultados obtenidos de esfuerzo de cizalla son proporcionales a los datos obtenidos de viscosidad aparente, como se puede observar en la Figura 6.1.

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos para la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de las pastas de AAS considerando las siguientes variables:

- Efecto de la naturaleza del activador alcalino: NaOH, NaOH/Na₂CO₃ y *waterglass*
- Efecto de la concentración del activador alcalino: 4% y 5% de Na₂O en masa de escoria
- Efecto de la velocidad de giro constante: 100 y 200 s^{-1}
- Efecto del módulo de SiO₂/Na₂O de la disolución de *waterglass*

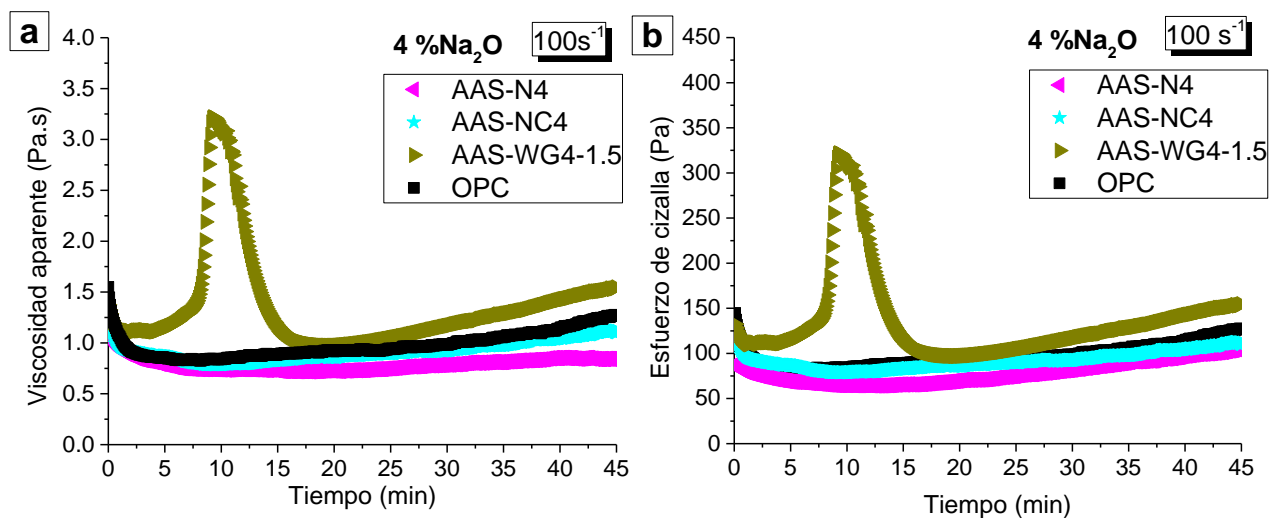


Figura 6.1 Comportamiento reológico de las pastas de escorias con 4% Na_2O ensayadas a una velocidad de 100 s^{-1} . a) Evolución de la viscosidad aparente en función del tiempo b) Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo.

En la Figura 6.2 se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de 100 s^{-1} de las pastas de OPC y de las pastas de escoria activadas con diferentes disoluciones activadoras (AAS-N, AAS-NC y AAS-WG) a dos concentraciones de activador: 4% Na_2O en masa de escoria (ver Figura 6.2-a) y 5% Na_2O en masa de escoria (ver Figura 6.2-b).

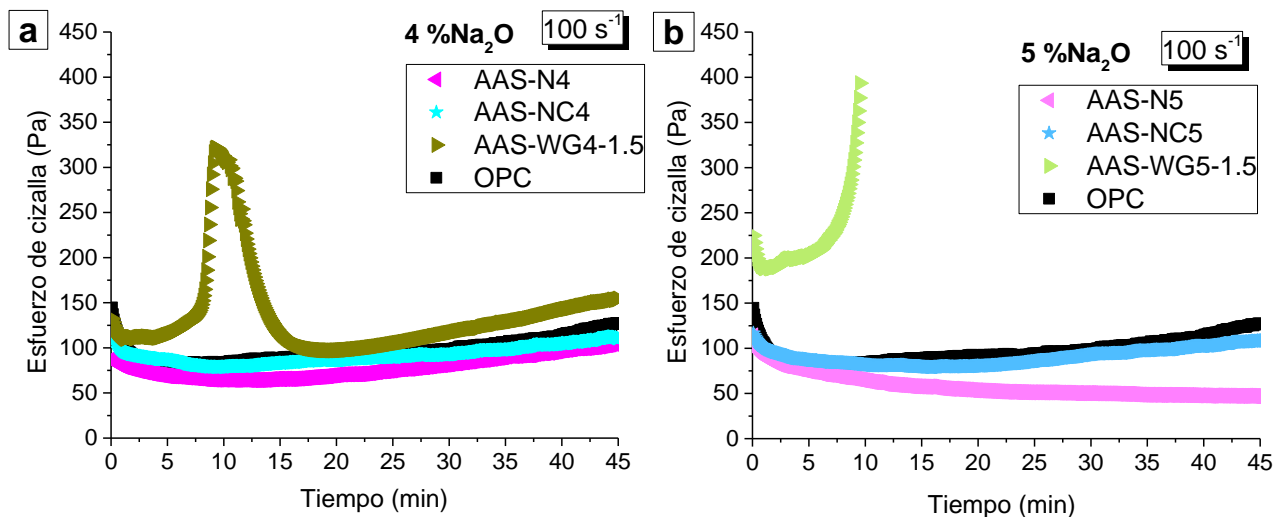


Figura 6.2 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de escorias AAS-N, AAS-NC y AAS-WG ensayadas a una velocidad de 100 s^{-1} para ver el efecto de la concentración: a) 4% Na_2O y b) 5% Na_2O .

En primer lugar, estudiamos el efecto que tiene la naturaleza del activador alcalino en las pastas de AAS.

En la Figura 6.2-a, las pastas de escoria activadas con NaOH (AAS-N4) y NaOH/ Na₂CO₃ (AAS-NC4) muestran un comportamiento análogo al de la pasta del cemento de referencia (OPC) con ruptura inicial de los flóculos a edad temprana y un esfuerzo de cizalla prácticamente constante hasta el final del experimento. Lo mismo sucede cuando tenemos un 5% de concentración de activador de Na₂O en las pastas de AAS-N5 y AAS-NC5 (ver Figura 6.2-b) a velocidad de giro contante de 100s⁻¹.

Por el contrario, la pasta de escoria activada con *waterglass* con un 4% Na₂O (respecto a la masa de escoria) y un módulo de SiO₂/Na₂O es 1.5 (AAS-WG4-1.5) presenta un comportamiento reológico muy diferenciado (ver Figura 6.2-a). En particular, se observa un descenso inicial del esfuerzo de cizalla de la pasta debido a la defloculación de la misma. En torno a los 4 minutos, se observa un ligero incremento de dicho parámetro reológico alcanzando un valor de 111 Pa. A partir de 5 minutos de ensayo reológico (8 minutos desde la mezcla de la escoria con la disolución alcalina), el esfuerzo de cizalla aumenta bruscamente hasta alcanzar un valor máximo de 325 Pa a los 9 minutos de ensayo. A este tiempo, el esfuerzo de cizalla vuelve a disminuir hasta alcanzar un mínimo (alrededor de 99 Pa) a los 17 minutos de ensayo. Este incremento del esfuerzo de cizalla se ha asociado en la bibliografía con la formación de productos de reacción iniciales en las pastas (Puertas et al., 2014) que consiguen deflocularse con el incremento del tiempo de amasado, recuperándose del sistema. A lo largo de este capítulo se investigará dicha hipótesis. Cuando la concentración del activador es de un 5% Na₂O (ver Figura 6.2-b), se produce un incremento brusco del esfuerzo de cizalla a partir de los 5 minutos de ensayo, aunque en este caso, en las condiciones de velocidad de cizalla estudiadas, no es posible romper los flóculos formados.

A continuación, analizamos la influencia de la concentración del activador sobre la evolución del esfuerzo de cizalla en las pastas de AAS (ver Figura 6.2). Cuando la concentración del activador es el 4% Na₂O en masa de escoria, el esfuerzo de cizalla inicial en las pastas de AAS-N4 y AAS-NC4 es de 88 y 109 Pa, respectivamente. Al aumentar la concentración del activador al 5% Na₂O en masa de escoria, los esfuerzos de cizalla iniciales de las pastas de AAS-N5 y AAS-NC5 aumentan hasta un valor de 114 y 118 Pa, respectivamente. Se observa, por tanto, un ligero aumento del esfuerzo de cizalla inicial en ambas pastas. Sin embargo, el aumento de la concentración del activador tiene un efecto poco significativo en las pastas de AAS-NC. Puertas et al., (Puertas et al., 2014) indicaron que al aumentar la concentración de la disolución de NaOH, aumenta la concentración de OH⁻ (ver Tabla 6.1), lo que favorece la

disolución de la escoria y genera mayores cantidades de productos de reacción estables (Fernández-Jiménez y Puertas, 2003-a), mientras que al aumentar la concentración de la disolución de NaOH/ Na₂CO₃, interviene también el aumento de los iones CO₃²⁻ que forman carbonatos sódico-cálcicos y compuestos tipo AFm (monosulfato de aluminato de calcio), los cuales incrementan el esfuerzo de cizalla.

Las pastas de escoria activadas con *waterglass* presentan el mayor aumento del esfuerzo de cizalla inicial al aumentar la concentración del activador, siendo este valor de 132 Pa para AAS-WG4 y de 226 Pa para la pasta AAS-WG5. Por tanto, se puede concluir que en las pastas de AAS, independientemente del activador usado (NaOH, NaOH/Na₂CO₃ o *waterglass*), un aumento en la concentración de Na₂O implica un aumento del esfuerzo de cizalla inicial, siendo muy marcado para las pastas de AAS-WG.

En la Figura 6.3 se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de 200 s⁻¹ de las pastas de OPC y de las pastas de escoria activadas con diferentes disoluciones activadoras (AAS-N, AAS-NC y AAS-WG) a dos concentraciones de activador: 4% Na₂O en masa de escoria (ver Figura 6.3-a) y 5% Na₂O en masa de escoria (ver Figura 6.3-b). Como era de esperar, al aumentar la velocidad de giro a 200 s⁻¹ (Figura 6.3) se observa que el valor inicial del esfuerzo de cizalla ha aumentado con respecto al obtenido en las mismas pastas a una velocidad de giro de 100 s⁻¹ (Figura 6.2). Este incremento del valor inicial del esfuerzo de cizalla para las pastas de AAS oscila entre 54% y 36%. Las pastas de AAS (independientemente del activador utilizado) son más sensibles a la variación de la velocidad de giro que las pastas de OPC.

La Figura 6.4 muestra el efecto de la concentración y del módulo SiO₂/Na₂O en la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo en las pastas de escoria activadas con *waterglass* (AAS-WG). En esta figura se observa que, al aumentar la concentración del activador, mayor es el valor del esfuerzo inicial de cizalla que se obtiene. Así mismo, al aumentar la relación SiO₂/Na₂O, el valor inicial del esfuerzo cizalla aumenta. El motivo por el que el esfuerzo de cizalla inicial es más alto al aumentar la concentración y el módulo SiO₂/Na₂O, es debido, no sólo a la posible formación inicial de flóculos, sino también al aumento de la viscosidad del activador (Puertas et al., 2014).

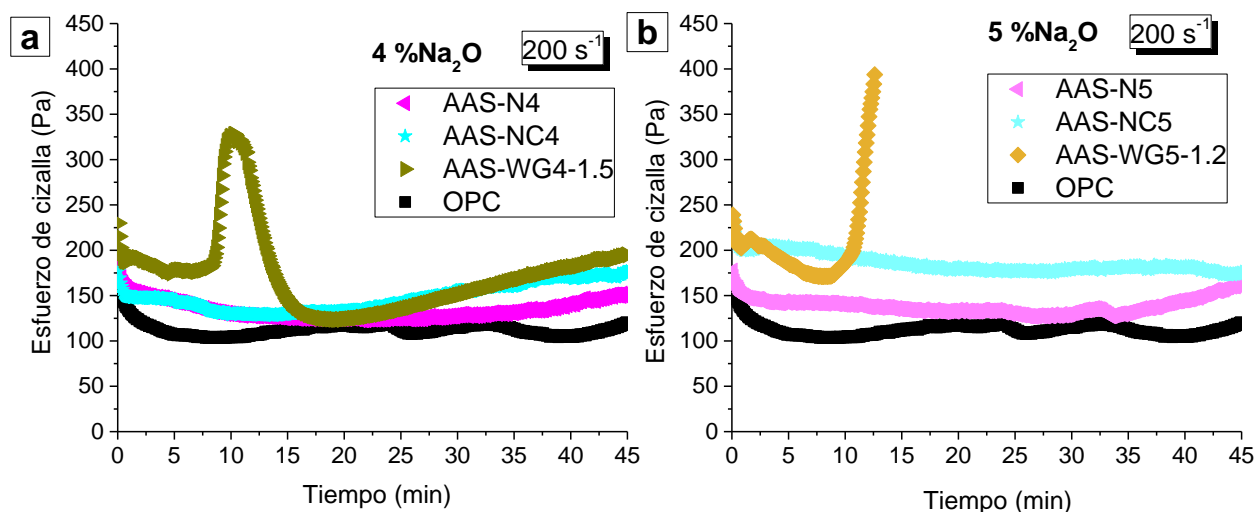


Figura 6.3 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de escorias AAS-N, AAS-NC y AAS-WG ensayadas a una velocidad de 200 s^{-1} para ver el efecto de la concentración: a) 4% Na_2O y b) 5% Na_2O .

En la Figura 6.4 se puede ver que, a baja relación de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (0.8), independientemente de la concentración de Na_2O , las pastas presentan una disminución inicial de esfuerzo de cizalla en los primeros 2 minutos de ensayo. Además, presentan un hombro en torno a 4 minutos de ensayo, pero el esfuerzo de cizalla es prácticamente constante a lo largo de los 45 minutos de ensayo. Cuando la concentración de activador utilizada de un 4% Na_2O y la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es mayor de 1.2, la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo varía. Para la pasta de escoria activada con *waterglass* con relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$ (AAS-WG4-1.5), independientemente de la velocidad de giro (100 s^{-1} ver Figura 6.4-a; 200 s^{-1} ver Figura 6.4-c) se observa un incremento pronunciado del esfuerzo de cizalla, alcanzando un máximo a los 9 minutos de ensayo (12 minutos desde la mezcla de la escoria con la disolución alcalina).

Para la pasta AAS-WG4-2 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$; Figura 6.4-a y Figura 6.4-c), el esfuerzo de cizalla se eleva de forma brusca y no logra disminuir. Este patrón también se observa en las pastas AAS-WG5-1.2 (Figura 6.4-b y Figura 6.4-d) a ambas velocidades de giro; en la pasta AAS-WG5-1.5 a 100 s^{-1} (Figura 6.4-b) y AAS-WG5-2 a 100 s^{-1} (Figura 6.4-b).

Las curvas de las pastas AAS-WG5-1.5 y AAS-WG5-2 no aparecen en la Figura 6.4-d debido a la imposibilidad del aparato para girar a una velocidad de 200 s^{-1} y poder comenzar el experimento en dichas pastas.

A través del estudio reológico de las pastas de AAS se ha comprobado que las pastas de escoria activadas con *waterglass* presentan un comportamiento reológico singular. También se ha determinado que el tiempo de aparición e intensidad del máximo esfuerzo de cizalla dependen del módulo de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) del WG utilizado, y de la concentración de Na_2O . Los mecanismos involucrados en este fenómeno se investigarán más adelante en el apartado 6.3 del presente capítulo.

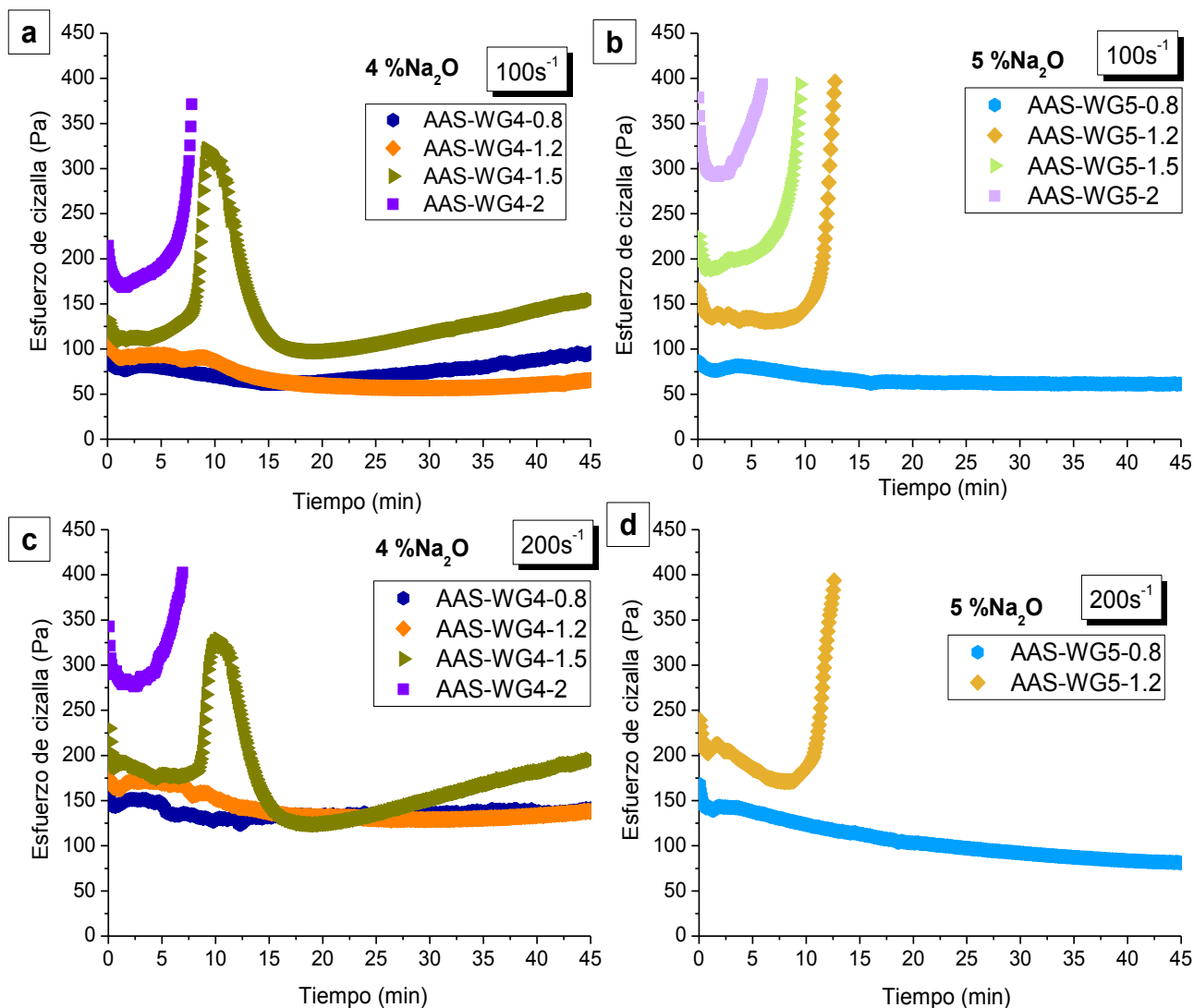


Figura 6.4 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a velocidad de giro constante: a) 4% Na_2O y 100 s^{-1} , b) 5% Na_2O y 100 s^{-1} , c) 4% Na_2O y 200 s^{-1} , d) 5% Na_2O y 200 s^{-1} .

6.2.1.3. Influencia del amasado inicial

A partir de este momento el estudio se centra en la pasta de escoria activada con *waterglass* ya que presenta un comportamiento reológico diferenciado y anómalo.

Al haber observado que la variación de velocidad de giro del ensayo de 100 s^{-1} a 200 s^{-1} no modifica el tiempo de aparición del máximo de esfuerzo de cizalla (12 minutos de contacto inicial de la escoria con la disolución alcalina) de la pasta de AAS-WG4-1.5, se decidió estudiar el efecto del método de amasado sobre las propiedades reológicas de dicha pasta. En concreto, se estudió la influencia de la geometría de la varilla agitadora y la velocidad de amasado:

- Geometría de la varilla agitadora: varilla agitadora A y varilla agitadora B (ver Figura 6.5)
- Velocidad del amasado utilizando la varilla B: 700 rpm y 300 rpm

Para ello, el amasado inicial de la pasta de AAS-WG4-1.5 se realizó mezclando la disolución de *waterglass* (con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) con 80 gramos de escoria, mediante agitación mecánica con un agitador de aspas Ika- Junker a una velocidad inicial de 200 rpm durante 30 s y, a continuación, durante 3 minutos, con la varilla agitadora correspondiente (A o B) y a la velocidad correspondiente (700 rpm ó 300 rpm).

Las propiedades reológicas de las pastas se midieron en un viscosímetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1, con un rotor cilíndrico (Z38/S), a velocidad constante de 100 s^{-1} y a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 6.5 Geometría de la varilla agitadora: varilla agitadora A y varilla agitadora B.

Capítulo 6

En la Figura 6.6 se muestra la evolución del esfuerzo de cizalla a velocidad constante de 100 s^{-1} de la pasta de AAS-WG4-1.5 al modificar la geometría de la varilla agitadora y la velocidad de amasado utilizando la varilla B.

La evolución del esfuerzo de cizalla de AAS-WG4-1.5, independientemente de las condiciones del amasado inicial utilizado, presenta un incremento del esfuerzo de cizalla a los 40 minutos de ensayo hasta alcanzar un máximo en torno a 47 minutos de ensayo. A partir de este tiempo, hay una disminución del esfuerzo de cizalla hasta el final del ensayo. Estos últimos datos se han marcado de forma discontinua en la Figura 6.6 debido a que se observó un parcial endurecimiento de la pasta que compromete la total fiabilidad de los valores medidos.

Se puede observar que el amasado inicial presenta una gran influencia en el comportamiento reológico de las pastas de escoria activadas con *waterglass* a tiempos cortos, ya que dependiendo del amasado la evolución del esfuerzo de cizalla presenta otras señales que aparecen antes de los 40 minutos de ensayo.

La evolución del esfuerzo de cizalla de AAS-WG4-1.5 cuando amasamos a 700 rpm con la varilla A (ver Figura 6.6; puntos azules) presenta un esfuerzo de cizalla inicial de alrededor de 350 Pa, el cual disminuye en los primeros segundos de ensayo y vuelve a incrementarse hasta obtener un pequeño máximo en torno a los 2 minutos de ensayo con un valor del esfuerzo de cizalla de 280 Pa denominada señal 1 en la Figura 6.6. A partir de 6 minutos de ensayo se observa un incremento rápido del esfuerzo de cizalla que alcanza su máximo a los 11 minutos de ensayo (14 minutos de contacto inicial de la escoria con la disolución alcalina) con un valor de esfuerzo de cizalla de 310 Pa (señal 2).

La evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo de la pasta amasada con la varilla B a velocidad de 300 rpm (ver Figura 6.6; puntos rojos) exhibe un valor del esfuerzo de cizalla inicial de 250 Pa observándose una disminución pronunciada en los primeros segundos de ensayo. A partir de 1 minuto aumenta el valor de esfuerzo de cizalla, situándose su máximo en 228 Pa (señal 3) a los 4 minutos de ensayo, tiempo al cual se muestra una disminución del esfuerzo de cizalla gradual hasta un valor de 187 Pa. A partir de 21 minutos se puede apreciar un ascenso pronunciado del esfuerzo de cizalla hasta un valor de 241 Pa a los 24 minutos de ensayo denominada señal 4.

Al amasar la pasta con la varilla B a una velocidad de 700 rpm (ver Figura 6.6; puntos negros), la pasta muestra una evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo diferente a las pastas anteriores. El esfuerzo de cizalla inicial es de alrededor de 170 Pa. Se observa un pequeño aumento del esfuerzo de cizalla (señal 5) con su máximo alrededor de 165 Pa a los 4 minutos de ensayo, tiempo al cual, el esfuerzo vuelve a disminuir hasta alcanzar un mínimo (alrededor de 110 Pa) sobre los 40 minutos de ensayo.

Se puede concluir que la velocidad del amasado inicial influye en el valor inicial del esfuerzo de cizalla, concluyéndose que, cuando se utiliza la varilla B, cuanto mayor es la velocidad de amasado, la pasta de AAS-WG4-1.5 presenta menor valor inicial de esfuerzo de cizalla debido a que el amasado ha sido más efectivo y la pasta presenta una mayor fluidez.

Así mismo, se puede concluir que la geometría de la varilla presenta una clara influencia en el perfil de variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo en las pastas de escoria activadas con *waterglass*.

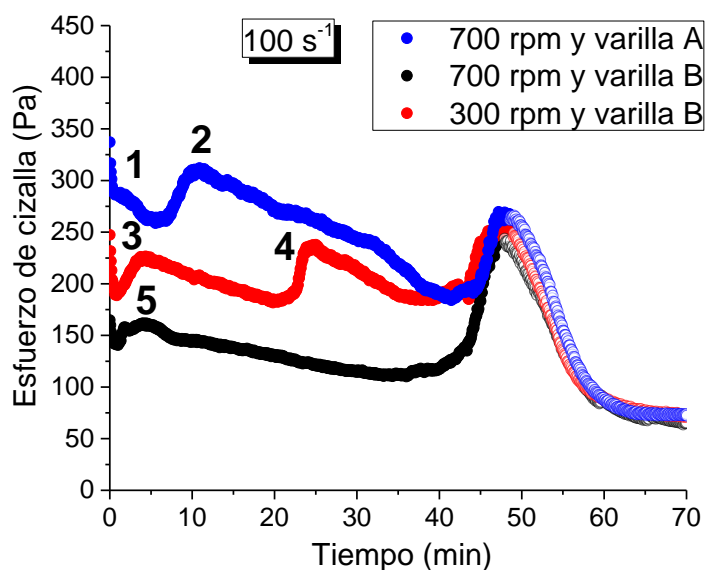


Figura 6.6 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas AAS-WG ensayadas a velocidad de giro constante de 100 s^{-1} para ver el efecto de la geometría de la varilla y la velocidad del amasado inicial.

Por lo tanto, las propiedades reológicas de las pastas de escoria activada con *waterglass* muestran una elevada dependencia del tipo de amasado realizado, siendo ésta superior que en el caso de las correspondientes pastas activadas con NaOH, NaOH/Na₂SO₃ o que pastas de OPC. Sin embargo, el amasado de las pastas de AAS-WG no afecta al tiempo de incremento masivo del esfuerzo de cizalla (en torno a 40 min), asociado probablemente y como veremos a lo largo de este capítulo, al proceso reactivo de la escoria.

Habiendo comprobado que, a partir de 48 minutos de ensayo, los datos obtenidos con el viscosímetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1 podrían no ser totalmente fiables debido a la formación de una fina capa de pasta endurecida en la parte externa del vaso de medida lo cual origina una disminución del espacio de medida entre los cilindros coaxiales, se decidió realizar el ensayo en el reómetro rotacional Viskomat NT, que es un reómetro de cuba rotacional (ver Anexo A, Figura A.1).

El amasado inicial de la pasta de AAS-WG4-1.5 se realizó mezclando la disolución de *waterglass* con 500 gramos de escoria, mediante agitación mecánica con un agitador de aspas Ika- Junker con la varilla agitadora B (ver Figura 6.5) durante 30 segundos a una velocidad de 200 rpm y posteriormente a una velocidad de 700 rpm durante 3 minutos ó 5 minutos. Las pastas se midieron en un reómetro rotacional Viskomat NT, a velocidad constante de 100 s⁻¹ y a temperatura de 25 °C.

En la Figura 6.7 se muestra la evolución del torque para las pastas medidas en el reómetro Viskomat NT y la evolución del esfuerzo de cizalla para la pasta medida en el viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1, ambos representados frente al tiempo. Además, en la Figura 6.7 se muestran las imágenes de la evolución de la pasta con el tiempo, en el Viskomat NT. La evolución del torque obtenido con el viscosímetro Viskomat NT demuestran la fiabilidad de los datos obtenidos a partir de 48 minutos en el viscosímetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1, ya que el descenso del esfuerzo de cizalla (puntos negros) coincide en el tiempo de aparición con el descenso del torque medido en el reómetro Viskomat NT (puntos naranjas). Asimismo, se ha comprobado que aumentar el tiempo de amasado retrasa la aparición de la señal. Cuando amasamos 3.5 minutos el máximo aparece en torno a 46 minutos mientras que si amasamos durante 5.5 min este máximo aparece a los 78 minutos de ensayo. Estos resultados están de acuerdo con aquellos publicados por Palacios et al., (Palacios et al., 2008), quienes concluyeron que la prolongación del tiempo de amasado en pastas de escoria activadas con *waterglass* mejoraba la trabajabilidad de estos cementos y no modificaba la composición química ni mineralógica de los productos de reacción (Palacios y Puertas, 2011).

En las imágenes de la Figura 6.7 se puede observar que a 15 minutos la pasta está totalmente fluida, mientras que a 46 minutos se observa una floculación de la misma. Sin embargo, bajo las condiciones de velocidad de cizalla constante aplicadas, el esfuerzo de cizalla disminuye drásticamente obteniendo pastas de elevada fluidez a 66 y 120 minutos.

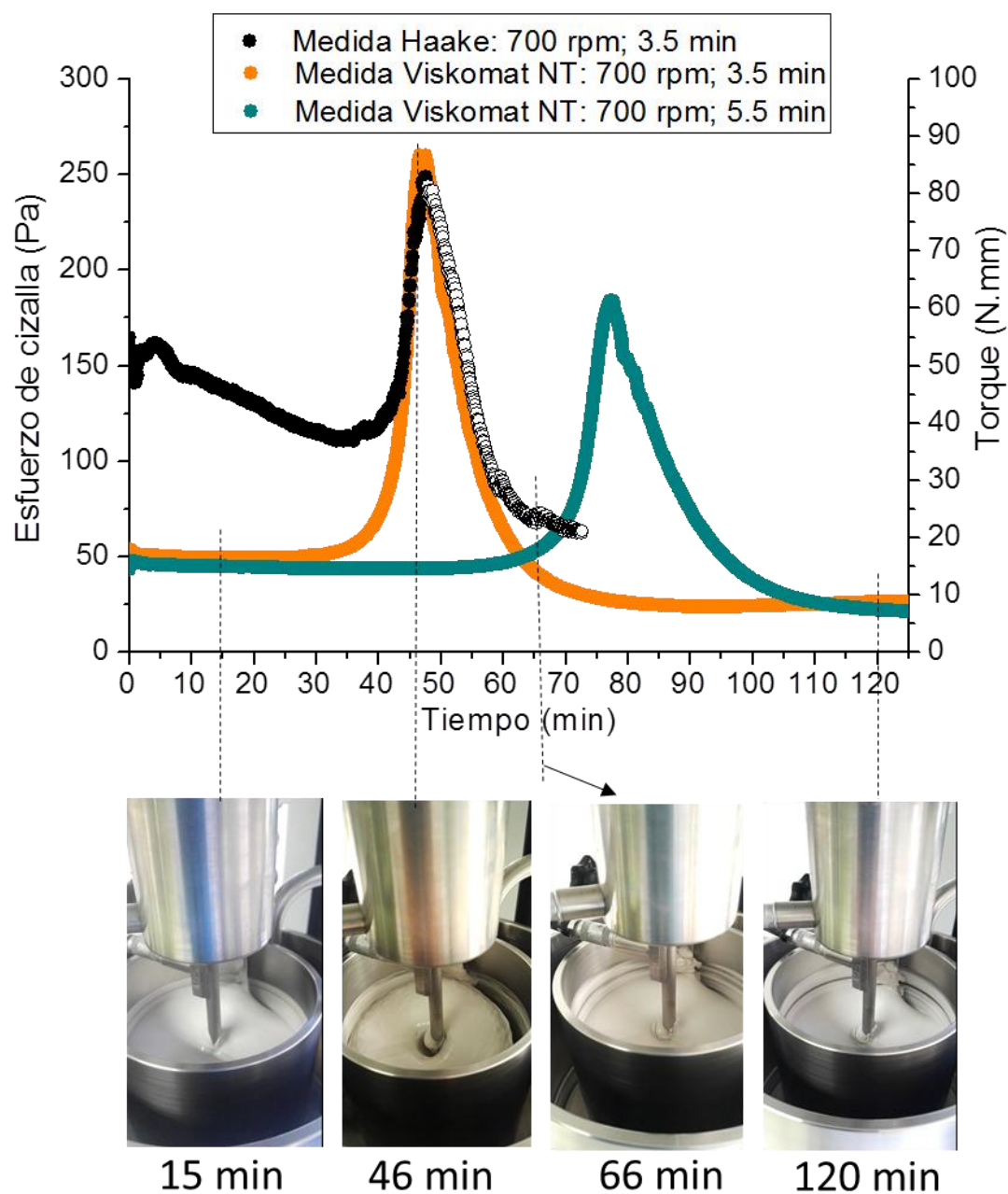


Figura 6.7 Evolución del esfuerzo de cizalla y del torque en función del tiempo en las pastas AAS-WG4-1.5 ensayadas a velocidad de giro constante de 100 s^{-1} en diferentes reómetros.

Además, se determinó el tiempo de fraguado de acuerdo a la norma EN 196-3. El tiempo de fraguado inicial ocurre alrededor de 80 minutos y el final del fraguado tiene lugar a las 4.5 horas de reacción.

De todos estos experimentos se deduce que las pastas de escoria activadas con *waterglass* requieren intensidades de amasado superiores a las utilizadas en las pastas de OPC o en pastas de AAS activadas con NaOH o $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$.

Puertas y Vargas, (Puertas et al., 2014 y Vargas, 2015) defienden que la aparición de dicho máximo en el esfuerzo de cizalla es debido a la formación de un producto C–S–H primario, donde el calcio procede de la disolución inicial de la escoria y el silicio del propio activador (*waterglass*). Así mismo, varios autores (Huanhai, et al., 1993; Palacios, 2006-a; Puertas et al., 2014; Puertas et al., 2018) observaron que las pastas, morteros y hormigones de escorias activadas con *waterglass* mostraban una trabajabilidad y reología complicadas, además de presentar fraguados rápidos (Wang y Scrivener, 1995), muy posiblemente, debido a la formación de un producto C–S–H primario. Sin embargo, ninguno de los estudios realizados ha probado la formación de dicho producto de reacción a edades tan tempranas.

Así pues, se decidió realizar un estudio exhaustivo de la reacción inicial de la pasta de escoria activada con *waterglass* con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$ (AAS-WG4- 1.5) y observar su relación con la evolución de las propiedades reológicas.

6.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA REACCIÓN INICIAL DE LA ESCORIA CON *WATERGLASS* Y SUS PRODUCTOS DE REACCIÓN

6.2.2.1. Cinética de reacción de la escoria

Para profundizar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en el comportamiento reológico de las pastas de escoria activada con *waterglass*, se estudió inicialmente su cinética de reacción mediante calorimetría de conducción isoterma. Para ello se emplearon dos tipos de amasado, externo e interno (in-situ), para no perder la información relevante de los primeros minutos de reacción. Los resultados obtenidos se correlacionaron con los tiempos de fraguado de las pastas.

El amasado inicial externo de la pasta de AAS-WG4-1.5 se realizó mezclando la disolución de *waterglass* con la escoria, mediante agitación mecánica con un agitador de aspas Ika- Junker con la varilla B (ver Figura 6.5) a una velocidad inicial de 200 rpm durante 30 s y posteriormente de 700 rpm durante 3 minutos.

En la Figura 6.8 se presentan las curvas de velocidad de evolución de calor y calor acumulado para la pasta AAS-WG4-1.5 obtenidas con amasado externo e interno normalizados por la masa inicial de escoria. Para observar con más detenimiento lo que sucede en las primeras horas de hidratación, se ha realizado una ampliación de las curvas de velocidad de evolución de calor y se muestra en la Figura 6.9.

La curva de velocidad de evolución del calor muestra tres señales exotérmicas a 4 minutos, 1 hora y en torno a 24 horas. Este mismo perfil de la curva de flujo, con tres picos exotérmicos, fue observado por Gebregziabihier et al., (Gebregziabihier et al., 2015) en pastas de escoria activadas con *waterglass* con un módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.5 ($\text{pH}=12.97$) y 2.5 ($\text{pH}=11.8$) y una concentración de Na_2O de 2.5% en masa de escoria. Además, estos autores remarcaron que la concentración de SiO_2 tiene un fuerte efecto sobre la cinética de reacción y sobre el grado de hidratación dependiendo de la etapa de la reacción. Dichos autores observaron que al aumentar el módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, disminuía la alcalinidad del medio y durante las primeras 20 horas se producía una progresión más lenta de la reacción, pero una vez transcurridas las etapas iniciales de la reacción (en torno a 48 horas) se producía un mayor grado de hidratación.

En las muestras estudiadas en este Tesis Doctoral, el tipo de amasado utilizado no parece tener una influencia sobre el tiempo de aparición de las primeras dos señales, pero retrasa 5 h la aparición de la tercera señal cuando la muestra se amasa in-situ.

En pastas amasadas externamente, los resultados registrados durante los primeros 30 minutos carecen de fiabilidad, siendo este el tiempo requerido para que el sistema vuelva a las condiciones de equilibrio después de haber introducido la muestra en el equipo. Sin embargo, la primera señal que termina a los 20 minutos en la muestra amasada in-situ, indicaría que la escoria está disolviéndose en esta etapa inicial (Shi et al., 2006; Gebregziabihier et al., 2015).

Huanhai et al. (Huanhai et al., 1993) indicaron que el segundo pico que aparece durante la primera hora de reacción se atribuye a la reacción entre los silicatos solubles proporcionados por *waterglass* y el calcio disuelto a partir de escoria, produciendo un producto primario tipo C-S-H.

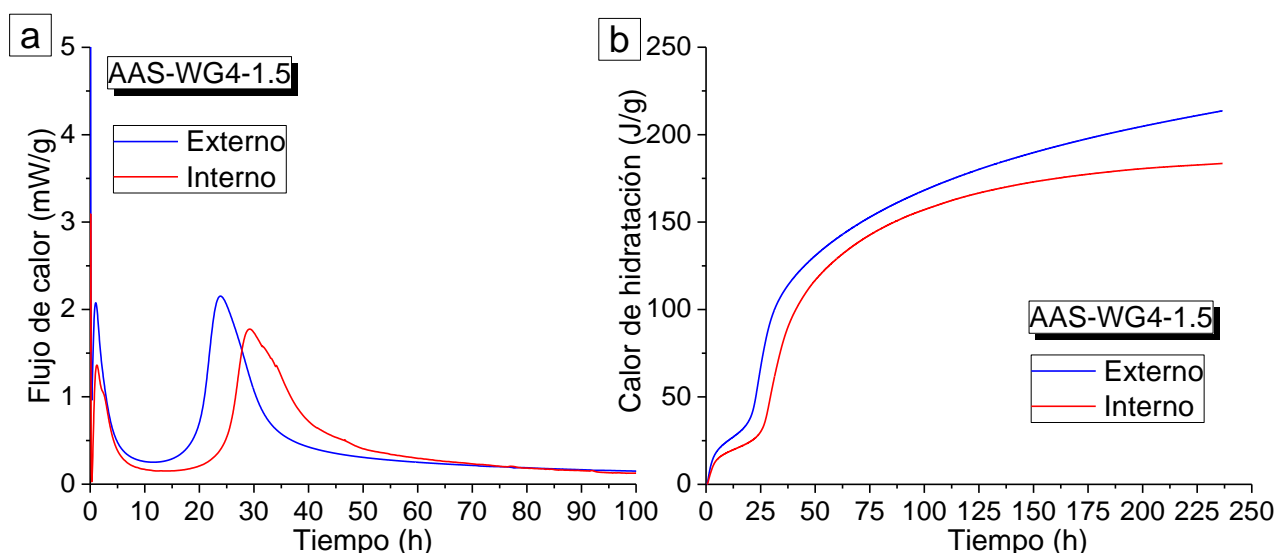


Figura 6.8 Resultados calorimétricos de la pasta de AAS-WG4-1.5 amasada de forma externa (con varilla B) y amasado interno. a) Velocidad de evolución del calor de hidratación b) Calor acumulado de hidratación.

A través de las medidas calorimétricas no podemos indicar si se está formando C-S-H a lo largo de esta segunda señal, pero la emisión de calor registrada confirma la parcial disolución de la escoria antes de que las pastas de escoria activada con *waterglass* pierdan su fluidez.

La segunda señal calorimétrica (Figura 6.9) tiene una correlación clara con las propiedades reológicas y fraguado de la pasta. Antes de alcanzar el máximo de esta señal (alrededor de 1 hora de reacción) se produce el significativo incremento del esfuerzo de cizalla (A en Figura 6.9). El inicio del fraguado sucede una vez se ha superado el máximo de la señal calorimétrica (B), mientras que el final del fraguado tiene lugar al final de dicha señal (C).

Por tanto, los ensayos de calorimetría isoterma confirmarían la parcial reacción de la escoria durante la primera hora de contacto con la disolución con *waterglass*. En el siguiente apartado, se realizará una caracterización de las pastas para identificar la posible formación de productos de reacción a estos cortos tiempos de reacción y su relación con el comportamiento reológico de las mismas.

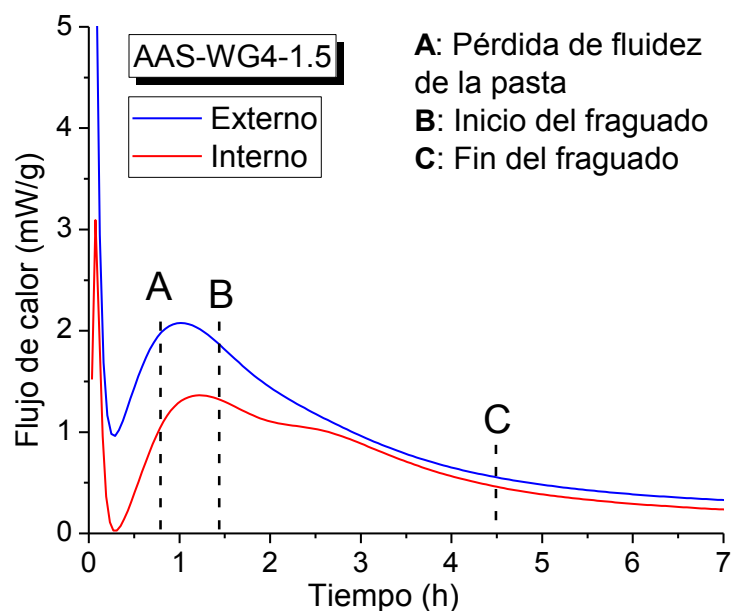


Figura 6.9 Ampliación la velocidad de evolución del calor de hidratación para observar las primeras horas de reacción. A: Pérdida de fluidez de la pasta de acuerdo a la Figura 6.6; B: Inicio del fraguado; C: Fin del fraguado.

6.2.2.2. Análisis de la microestructura

Con el objetivo de identificar y caracterizar la nano y microestructura de los posibles productos de reacción formados a tiempos muy cortos, es indispensable detener la reacción (congelar) utilizando un método que nos garantice la conservación de la microestructura, y, por tanto, asegurarnos de que los resultados obtenidos son fiables para una correcta interpretación de los mismos.

Una vez elegido el método de congelación de las pastas de AAS-WG, se analizará la evolución de los productos de reacción con el tiempo.

6.2.2.2.1. Método de congelación a edades tempranas (Protocolo de parada de procesos reactivos)

6.2.2.2.1.1. Interacción entre la disolución alcalina (silicato sódico hidratado) y los disolventes orgánicos.

En primer lugar, se ha estudiado la posible reacción entre la disolución activadora (*waterglass* con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos utilizados normalmente para detener las reacciones de hidratación en los cementos (etanol, acetona e isopropanol) (Zhang y Scherer, 2011; Winnefeld, et al., 2016).

Para ello, se mezcló la disolución activadora con cada uno de los disolventes orgánicos en una proporción 1:1. En todos los casos, se ha observado que (ver Figura 6.10) la disolución se enturbia lo que indicaría la nucleación y precipitación de productos de reacción. En el Anexo C se muestran fotos semejantes de la reacción existente entre la disolución activadora y los disolventes orgánicos en una relación 1:10 (Figura C.1) y 1:20 (Figura C.2). Incluso a elevadas relaciones se detecta dicha precipitación.

De acuerdo a la literatura (Hallensleben, 2005; Borgford y Summerlin, 1988), la reacción química que sucede al mezclar la disolución de los silicatos presentes en el *waterglass* con los disolventes orgánicos es una progresión de reacciones de polimerización y condensación de los grupos silanol (Si-OH) del *waterglass* con los disolventes orgánicos que dan como resultado un polímero como el que se representa en la Figura 6.11, donde R depende del disolvente orgánico, siendo C_2H_5 cuando utilizamos etanol, C_3H_6 y C_3H_7 cuando utilizamos acetona e isopropanol, respectivamente.

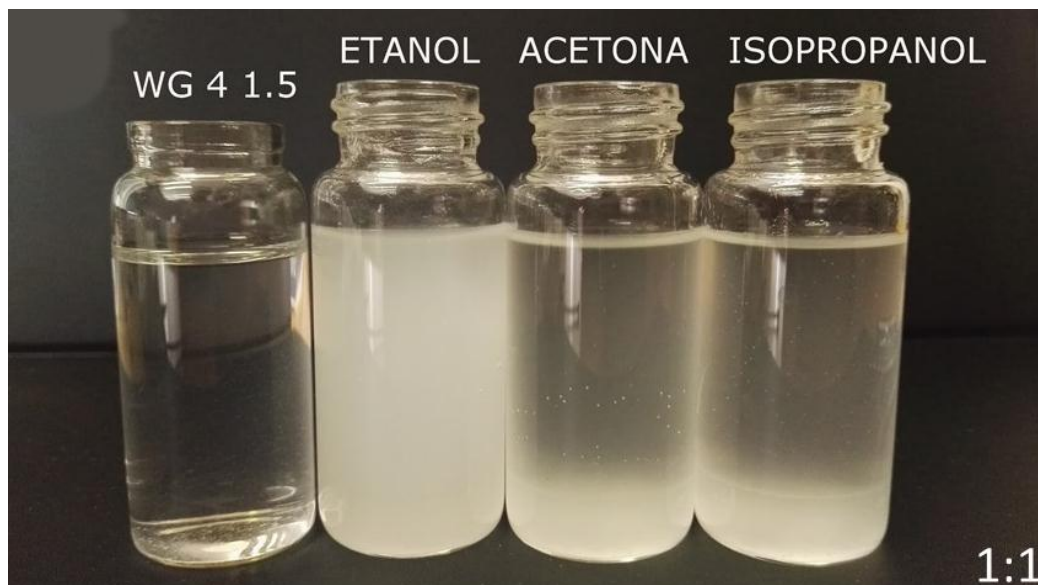


Figura 6.10 Mezclas de la disolución activadora (*waterglass* con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:1.

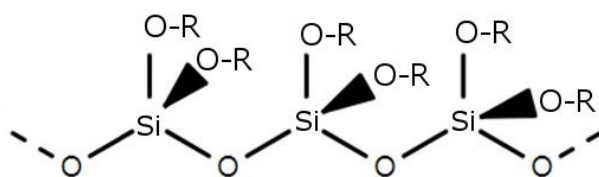


Figura 6.11 Polímero formado al mezclar la disolución activadora y los disolventes orgánicos, donde R es igual a C_2H_5 cuando utilizamos etanol, C_3H_6 y C_3H_7 cuando utilizamos acetona e isopropanol, respectivamente.

Con el fin de confirmar la formación de dicho polímero, se extrajo una muestra de cada recipiente de la Figura 6.10, se secaron las muestras a vacío y se analizaron mediante FTIR. En la Figura 6.12 se muestran los espectros de FTIR de las muestras obtenidas al mezclar la disolución de *waterglass* con los diferentes disolventes, así como de la disolución de *waterglass*. El espectro de FTIR del *waterglass* presenta una banda a 3459 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH^- ($\nu_3(\text{O-H})$), la banda a 1640 cm^{-1} representa la $\nu_2(\text{H-O-H})$ del agua (Stuart, 2004; Bobrowski et al., 2012). Las bandas a 1442 cm^{-1} y 881 cm^{-1} indican la presencia de carbonatos. La banda situada a 459 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de deformación asimétrica de los tetraedros de silicato $\nu_4(\text{O-Si-O})$, mientras que la banda a 619 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación simétricas (ν_2) de Si-O-Si . La presencia de una banda ancha cuyo pico está en torno a 1004 cm^{-1} es característica de las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O de los tetraedros de silicato ($\nu_3(\text{Si-O})$) (Gadsden, 1975; Handke, 1994; Schrader, 1995; Torres-Carrasco et al., 2014). Los espectros de

FTIR de los polímeros formados muestran bandas comunes, independientemente del disolvente utilizado: a números de onda superiores a 3400 cm^{-1} tenemos las vibraciones de tensión de los grupos OH (ν_3 (O–H)), en torno a 2970 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} aparecen unas bandas débiles debidas a las vibraciones de estiramiento C–H del polímero formado. La presencia de la banda correspondiente a ν_2 (H–O–H) del agua se observa a una longitud de onda de 1640 cm^{-1} . Unas bandas pequeñas en torno a 1430 y 880 cm^{-1} indican la presencia de carbonatos. En el rango de 1170 a 900 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión asimétricas de tetraedros de SiO_4 (ν_3 (Si–O)), mientras que en el rango de 799 – 775 cm^{-1} se presentan las bandas de vibración de estiramiento simétricas de tetraedros de SiO_4 (ν_1 (Si–O)), en torno a 694 y 600 cm^{-1} aparece la banda de vibración de deformación (ν_2) de Si–O–Si, y en torno a 520 a 450 cm^{-1} aparece la banda de vibración de flexión (deformación) asimétrica de O–Si–O (ν_4) de los tetraedros de SiO_4 (Torres-Carrasco et al., 2014). En todos los casos, independientemente del disolvente orgánico utilizado, se observa un desplazamiento de la señal ν_3 (Si–O) hacia mayores números de onda, con respecto a la disolución de *waterglass*. Dicho desplazamiento indica una mayor polimerización de las cadenas de silicato en las muestras obtenidas de la reacción del *waterglass* con los disolventes orgánicos, que confirma la formación de polímeros.

La formación de dicho polímero como consecuencia de la reacción entre la disolución de *waterglass* y disolventes orgánicos también se confirmó a través de medidas de granulometría de difracción por rayos láser de las pastas de escoria activada alcalinamente. En concreto, se preparó una pasta de escoria activada con *waterglass* al 4% Na_2O (respecto a la masa de escoria) y un módulo de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es 1.5 (AAS-WG) y se tomó muestra a los 12 minutos de reacción. Mediante el análisis por granulometría laser de la pasta AAS-WG se estudió la influencia del medio dispersante (agua, etanol o isopropanol) en la distribución del tamaño de partícula de la escoria presente en pastas de escoria activada con *waterglass*. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 6.13 y muestran que el máximo encontrado para la pasta de AAS-WG en suspensión de etanol y en suspensión de isopropanol se encuentra en torno a 220 y $330\text{ }\mu\text{m}$, mientras que la muestra en suspensión de agua presenta dicho máximo en torno a $20\text{ }\mu\text{m}$. Por tanto, estos resultados confirman la formación de aglomerados de partículas como consecuencia de la formación del polímero cuando la muestra de escoria activada con *waterglass* se pone en contacto con un medio alcohólico, ya sea etanol o isopropanol.

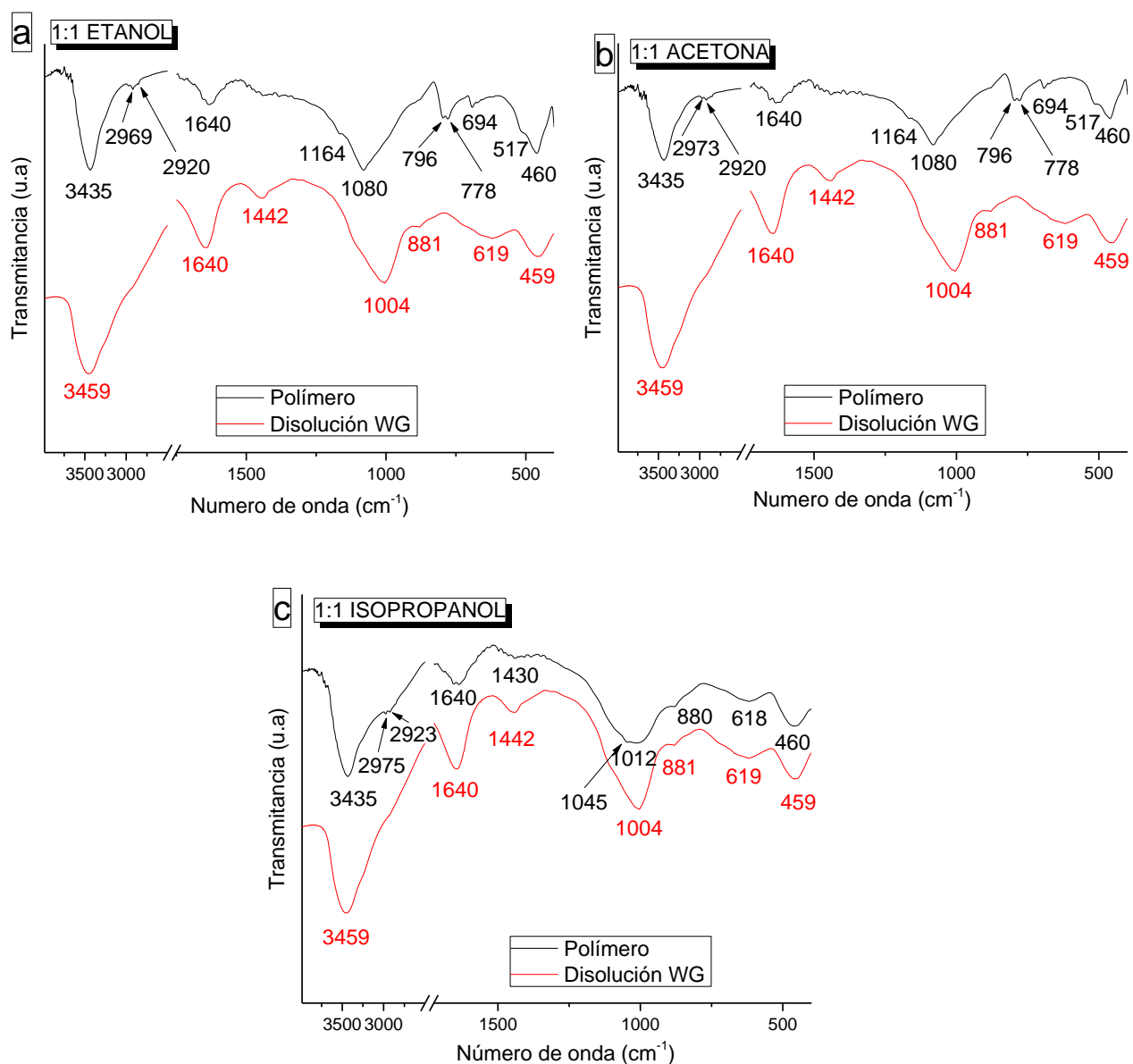


Figura 6.12 Espectros de FTIR de la disolución de *waterglass* y de los polímeros formados al mezclar la disolución activadora de *waterglass* con los disolventes orgánicos: a) Etanol, b) Acetona, c) Isopropanol.

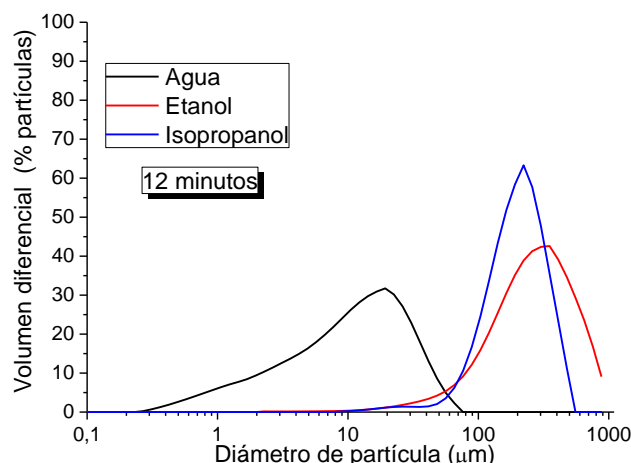


Figura 6.13 Volumen diferencial de partículas (%) en función del tamaño de las partículas para las muestras de AAS-WG a los 12 minutos de reacción en función del medio de suspensión (agua, etanol e isopropanol).

6.2.2.2.1.2. Comparación de los posibles métodos de parada para la reacción de la escoria con la disolución activadora

Con el fin de optimizar el método de parada de la reacción para pastas de escoria activadas con *waterglass*, se aplicaron diferentes métodos de congelación a diferentes tiempos de reacción: 3, 8, 12 y 23 minutos y se caracterizó su microestructura mediante diferentes técnicas instrumentales. En particular, se utilizaron los siguientes métodos de detención de los procesos reactivos:

- ✓ Acetona- etanol
- ✓ N₂ líquido

Después de la parada de la reacción, las muestras se mantuvieron en atmósfera de N₂ (Atmosbag, Sigma-Aldrich), minimizando su posible carbonatación.

En primer lugar, se quiso determinar la influencia en la microestructura de la formación del polímero anteriormente explicado, en pastas congeladas mediante acetona/alcohol. Este es un método sencillo y económico, utilizado normalmente en las pastas de OPC, debido a que la acetona se intercambia con el agua de la fase acuosa, deteniéndose los procesos de hidratación. Para ello se sumergieron 3 gramos de la pasta AAS-WG a los tiempos indicados anteriormente, en 10 ml de acetona, y a continuación, se filtró a vacío con embudo Büchner. Se repitió el proceso 2 veces más con 10 ml de acetona cada vez y, por último, se lavó la muestra con 10 ml

de etanol y se filtró de la misma forma. Posteriormente, la muestra se secó en un desecador a vacío.

En la Figura 6.14 se muestra la micrografía obtenida por MEB de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción y congelada mediante acetona-etanol. En esta imagen se puede ver como las partículas de escoria están recubiertas por una película que podría corresponder al polímero formado como consecuencia de la reacción de dichos disolventes orgánicos (acetona y etanol) con la disolución activadora de *waterglass* presente en la fase acuosa (ver Figura 6.10). Estos resultados indican que este método de congelación no es adecuado para detener la reacción en las muestras frescas de AAS-WG.

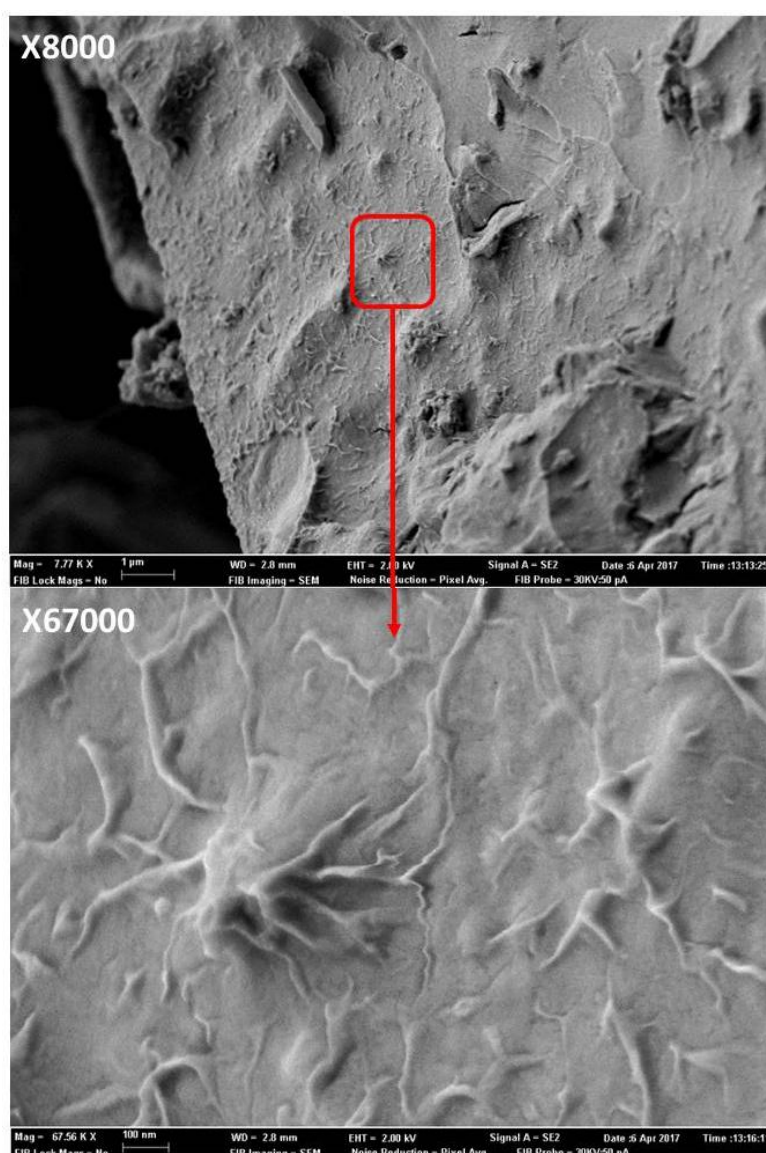


Figura 6.14 Micrografías MEB de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción, congelada con acetona-etanol.

A continuación, se propuso parar la reacción sumergiendo la muestra en N₂ líquido. En este método la muestra se introdujo en una bolsa de plástico bien sellada y dicha bolsa se metió dentro de un recipiente de plástico para que la pasta no estuviera en contacto directo con el nitrógeno líquido. Se sumergió el bote en el nitrógeno líquido durante 1 hora y posteriormente se liofilizó. Al congelar con nitrógeno líquido se pretende que el agua de reacción se hiele de forma que no puedan proseguir los procesos de reacción de la escoria. Mediante el proceso de liofilización, el agua congelada en el material se sublima directamente desde la fase sólida a la fase gaseosa, sin pasar por el estado líquido.

En la Figura 6.15 se muestra la micrografía obtenida por MEB para la muestra de escoria anhidra y para la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción y congelada mediante el método de N₂ líquido. Al comparar las imágenes obtenidas observamos que la superficie de la muestra a los 12 minutos de hidratación (y congelada con N₂ líquido) presenta una superficie rugosa, con pequeños abombamientos. Los elevados contenidos de silicio y sodio determinados por Espectroscopía de Dispersión de energía de rayos X (EDX) (Tabla 6.2) indicarían la presencia de disolución de *waterglass* sin reaccionar en la superficie de la partícula escoria. Nuevamente, estos resultados indicarían que este método no es válido para detener la reacción en las muestras AAS-WG puesto que no es capaz de eliminar en su totalidad la disolución de silicato sódico, el cual interferiría en la caracterización microestructural de las muestras de AAS-WG.

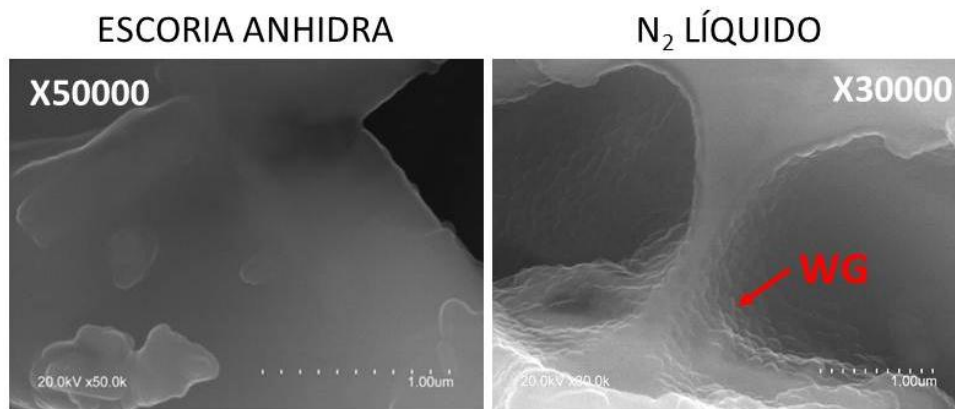


Figura 6.15 Micrografías MEB de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 12 minutos de reacción congelada con N₂ líquido.

Tabla 6.2 Composición de óxidos determinada mediante EDX de la escoria anhidra y la pasta AAS-WG4-1.5 congelada la reacción a los 12 minutos con N₂.

	Escoria anhidra	AAS-WG4-1.5 congelada la reacción a los 12 minutos con N ₂
CaO	41.93	40.19
SiO ₂	33.48	37.03
Al ₂ O ₃	12.04	9.86
MgO	5.77	5.49
Na ₂ O	2.17	6.97
Otros	4.61	0.43

Llegados a este punto, se planteó que el protocolo de congelación precisaba de una etapa previa en la que se disminuyera el pH de la reacción (eliminando los restos de la disolución de *waterglass*) y así parar la reacción de la escoria. Esta etapa consistió en sumergir 3 gramos de pasta con 60 gramos (relación 1:20) de agua MilliQ, mediante agitación magnética durante 1 minuto a velocidad lenta. A continuación, se filtró a vacío y se midió el pH (aprox. 11.95) del filtrado. Se repitió la operación con la misma relación muestra/ agua de 1:20 y se comprobó que el pH del filtrado fuera inferior a 10.70, asegurándonos de esta manera la eliminación de los restos de *waterglass*.

A continuación, se plantearon tres métodos para eliminar el agua de la suspensión de escoria. Dichos métodos fueron:

- Almacenamiento en un dsecador (H₂O+ dsecador): la muestra lavada con agua MilliQ y filtrada se secó a vacío en un dsecador hasta peso constante.
- N₂ líquido (H₂O+ N₂líquido): la muestra obtenida tras el segundo lavado con agua MilliQ se introdujo en una bolsa de plástico bien sellada y dicha bolsa se colocó dentro del bote de plástico que estuvo en contacto con el nitrógeno líquido durante 1 hora. A continuación, se liofilizó la muestra durante 24 horas.
- Isopropanol (H₂O+ isopropanol): el producto alcanzado tras lavar dos veces con agua MilliQ se lavó con una relación 1:10 de isopropanol y se filtró a vacío. El producto obtenido se almacenó en un dsecador con sílice como dsecante hasta peso constante.

Mediante MEB se ha comprobado que estos tres últimos métodos son adecuados para detener la reacción de hidratación de las muestras de escoria activadas con *waterglass*. La superficie de la muestra no presenta ni residuos de WG sin reaccionar, ni formación de un polímero debido a reacción de disolvente (ver Figura 6.16) en ninguna de las pastas congeladas. Comparando la muestra de escoria anhidra con la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 23 minutos de reacción se observa un incremento de depósitos en la superficie, independientemente del método de parada. Mediante el análisis de Espectroscopía de Dispersión de energía de rayos X (EDX) se determinó que dichos depósitos estaban compuestos fundamentalmente de Si, Al y Ca y, por tanto, se deben a la formación de productos de hidratación.

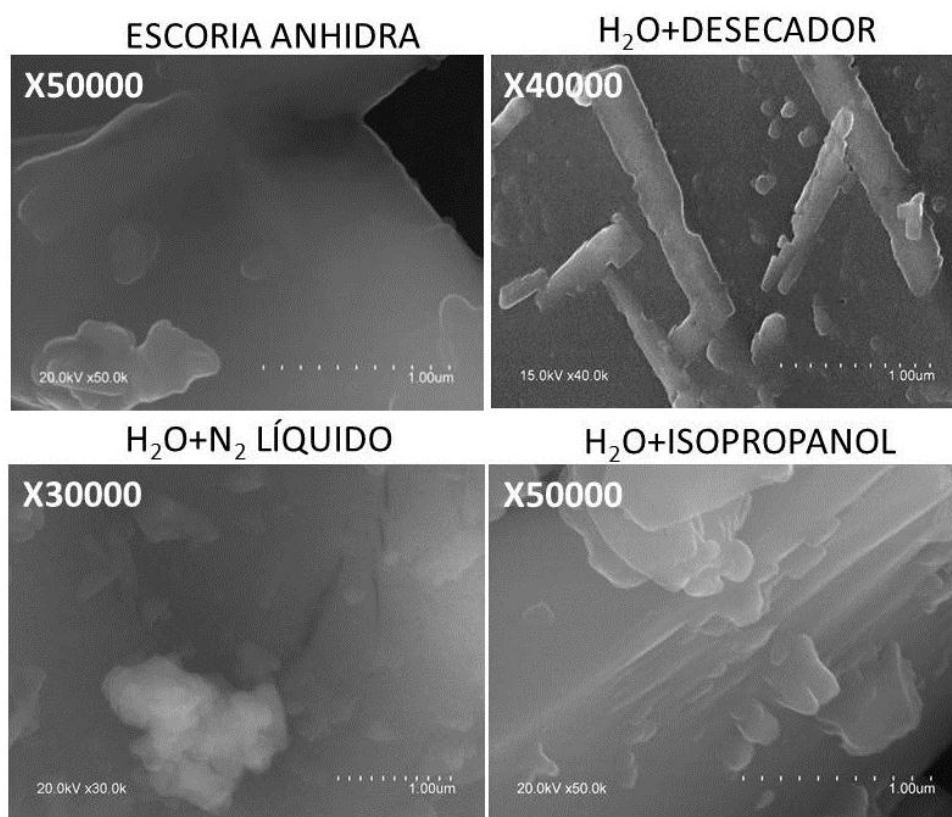


Figura 6.16 Micrografías MEB de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 a los 23 minutos de reacción congelada con H₂O + desecador, H₂O + N₂ líquido, y H₂O + isopropanol.

La superficie específica de la escoria anhidra y de las muestras hidratadas (3, 8, 12 y 23 minutos) se determinó mediante el método BET (adsorción de nitrógeno). En la Tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos para cada método de congelación y se observa grandes diferencias según el método de parada de la reacción de hidratación. Los valores más bajos obtenidos de superficie específica han sido para los métodos de acetona-etanol y N₂ líquido. En el caso del método de acetona-etanol, la bajada de la superficie específica puede ser debido a la formación de aglomerados debido a la formación de un polímero, confirmada mediante por granulometría laser. Para el método de N₂ líquido, el bajo valor de la superficie específica se apunta al recubrimiento de la partícula con la disolución de *waterglass* sin reaccionar. Los métodos en los que se realizó un prelavado con agua presentan un incremento del valor de la superficie específica BET en los primeros 23 minutos de hidratación, que podría relacionarse con una baja formación de productos de reacción. Estos resultados concluirían que ambos métodos son adecuados para la congelación de las pastas de AAS-WG.

Tabla 6.3 Superficies específicas determinadas por el método BET de las muestras de AAS-WG dependiendo del método de congelación utilizado.

Muestra (min)	ACETONA- ETANOL (m ² /g)	N ₂ LÍQUIDO (m ² /g)	H ₂ O+N ₂ LÍQUIDO (m ² /g)	H ₂ O+ISOPROPANOL (m ² /g)
Anhidra	1.274	1.274	1.274	1.274
3	0.357	0.524	1.129	1.371
8	0.496	0.604	1.366	1.365
12	0.726	0.571	2.064	1.518
23	0.507	0.708	2.202	1.725

El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) se ven muy afectados dependiendo del método utilizado para detener la reacción de hidratación en los cementos de OPC (Lothenbach, et al., 2016). Por ello, se ha prestado atención al efecto que genera el método de congelación de las pastas de AAS-WG en las medidas de ATD/TG (Figura 6.17 y Tabla 6.4).

Independientemente del método de congelación utilizado, en la curva ATD se observa una señal endotérmica hacia 95 °C (no observable en la escoria anhidra) debida a pérdidas de agua de humedad (Wang y Scrivener 1995; Fernández-Jiménez y Puertas, 2001; Ramachandra, et al., 2002; Osornio-Rubio et al., 2014). En la curva de ATD correspondiente a la escoria anhidra y pastas hidratadas se observan tres señales exotérmicas a 722 °C, 876 °C y 968 °C que se asignan a la desvitrificación de la escoria (Fernández-Jiménez, 2000; Ramachandra, et al., 2002; Lothenbach, et al., 2016). Cuando las pastas hidratadas se congelan con acetona-etanol y N₂ líquido, se observa únicamente dos de estas señales exotérmicas, las cuales se desplazan a temperaturas inferiores (820 y 960 °C) debido a la modificación que experimenta la escoria tras su interacción con la disolución alcalina, lo que provoca su disolución parcial y una disminución de las fuerzas interatómicas en la estructura de la misma. En la curva de ATD para las pastas hidratadas se observa un pico endotérmico en torno a 650 °C asociado a la descarbonatación de las pastas.

En las curvas de TG de las pastas hidratadas (independientemente del método de congelación utilizado) observamos que en el rango de temperaturas de 50-500 °C se producen las principales variaciones de masa, correspondientes a la pérdida de agua de los productos de reacción. En el rango de temperaturas de 500 a 910 °C se producen las pérdidas de peso asociadas a la descarbonatación.

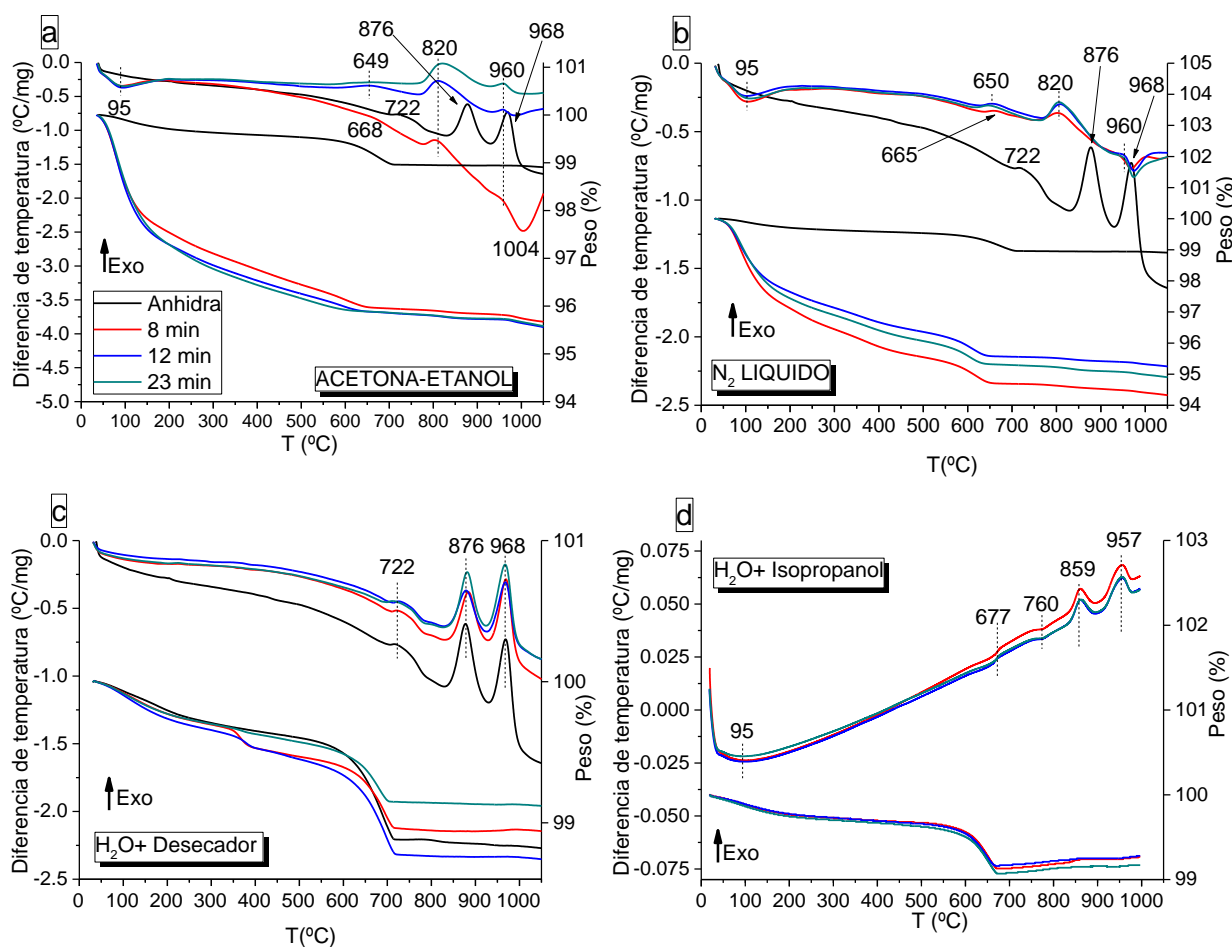


Figura 6.17 Representación de las curvas de ATD (°C/mg) y TG (%) para los diferentes métodos de congelación: a) Acetona-etanol, b) N₂ líquido, c) H₂O + desecador, d) H₂O + isopropanol.

La pérdida de masa debida al agua y a la deshidroxilación de los productos de reacción se ha cuantificado a través de las curvas TG (50 – 500 °C) y los resultados se muestran en Tabla 6.4. Cuando congelamos las muestras hidratadas con acetona y etanol, la pérdida de masa en este intervalo es de aproximadamente 3.70% y se debe a pérdidas de agua de humedad y a la deshidroxilación del polímero. La pérdida de masa en este rango es ligeramente superior en las muestras congeladas con nitrógeno líquido, siendo el porcentaje de pérdida de 3.92% y asociado a pérdidas de agua de humedad y a la deshidroxilación del *waterglass* no reaccionante. Cuando paramos la reacción de hidratación con la etapa previa de lavado observamos que se obtienen menores porcentajes de pérdida de agua en el intervalo de temperatura de 50 – 500 °C, siendo aproximadamente de 0.49% y 0.30% para las muestras congeladas mediante desecador o isopropanol, respectivamente. Esto es debido a que estas pérdidas de masa se corresponden únicamente con la pérdida de agua por deshidratación de los productos de reacción. Así mismo, estos datos confirman un bajo grado de reacción en los primeros minutos de hidratación.

De los resultados de la Tabla 6.4 también se puede concluir que las muestras congeladas con el método de congelación N_2 líquido presentan los niveles más altos de carbonatación.

Tabla 6.4 Pérdida o ganancia de masa obtenida a partir de la curva TG para las muestras a 8, 12 y 23 minutos congeladas por los diferentes métodos.

Temperatura (°C)	Anhidra (%)	ACETONA- ETANOL			N_2 LÍQUIDO			H_2O + DESECADOR			H_2O + ISOPROPANOL		
		8 (%)	12 (%)	23 (%)	8 (%)	12 (%)	23 (%)	8 (%)	12 (%)	23 (%)	8 (%)	12 (%)	23 (%)
50-500	-0.21	-3.60	-3.78	-3.73	-4.35	-3.55	-3.85	-0.52	-0.54	-0.42	-0.29	-0.30	-0.32
500-910	-0.44	-0.56	-0.49	-0.53	-1.03	-0.95	-0.97	-0.53	-0.69	-0.44	-0.43	-0.41	-0.47
910-1096	-0.05	-0.22	-0.25	-0.24	-0.36	-0.31	-0.35	0.001	-0.02	-0.01	-0.02	0.03	0.02

Gracias a estos resultados se puede concluir que el método adecuado para detener los procesos reactivos, a tiempos cortos de reacción, en las pastas de AAS-WG precisa de una etapa previa de lavado con agua, para bajar el pH de la reacción y a su vez eliminar los residuos de disolución de *waterglass* que no ha reaccionado. Asimismo, se ha comprobado que los tres métodos de congelación analizados (H_2O + desecador, H_2O + N_2 líquido, H_2O + isopropanol) son apropiados para detener la reacción de hidratación, pero por su efectividad para preservar la microestructura y rapidez, se elige el método de H_2O + isopropanol.

Así mismo, se ha querido comprobar si el método de congelación tiene algún efecto en la microestructura a tiempos más largos de reacción. Para ello, se detuvo la reacción de la pasta de AAS-WG4-1.5 a 48 horas mediante dos métodos: H_2O + desecador y H_2O + isopropanol. Se realizó un análisis mediante FTIR de la escoria anhidra y de la pasta a 48 horas congelada por medio de los dos métodos. En los espectros FTIR que se muestran en la Figura 6.18 se observa como a 48 horas, independientemente de la forma de congelación, la banda asociada a la vibración de tensión del enlace Si-O (ν_3) de los grupos SiO_4 se desplaza hacia frecuencias mayores (de 964 cm^{-1} en la escoria anhidra a 981 cm^{-1} en las pastas activadas a 48 horas) debido a la formación de un producto tipo C-A-S-H (Fernández- Jiménez et al., 2003- b; Puertas et al., 2011). Además, se observa que la banda a 981 cm^{-1} es más estrecha cuando la pasta se congela con isopropanol que cuando se congela con H_2O + desecador. En la zona de $700\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aparecen las bandas de vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O en los grupos de AlO_4 . La banda asociada a las vibraciones de deformación Si-O-Si (ν_4) se desplaza hacia menores número de ondas (de 509 a 488 cm^{-1} en las pastas activadas a 48 horas). Así mismo, en las pastas activadas a 48 horas, se observa las vibraciones de deformación Si-O de los tetraedros SiO_4 a 454 cm^{-1} , mientras que hacia 855 y 876 cm^{-1} se detectan las vibraciones ν_2 C-O (CO_3^{2-})

correspondientes a carbonatos de sodio y de calcio, respectivamente. El estrechamiento de la banda a 981 cm^{-1} en la pasta congelada con isopropanol, permite la aparición de dos hombros a 1044 cm^{-1} y 1160 cm^{-1} asociados con la posible formación de un producto rico en silicio con algo de sodio en su composición (García-Lodeiro et al., 2009). El análisis de estos espectros confirma la formación de productos de reacción formados básicamente de silicatos cálcicos hidratados y, además, se confirma que el método de congelación no es tan relevante una vez que se ha consumido bastante cantidad de disolución activadora y tenemos mayor cantidad de productos de reacción. Por tanto, el problema es que a tiempos cortos de reacción hay muy baja cantidad de productos de reacción, y mediante FTIR la señal de ese producto de reacción solapa con la señal del *waterglass* o del polímero formado al mezclar la disolución activadora de *waterglass* con los disolventes orgánicos.

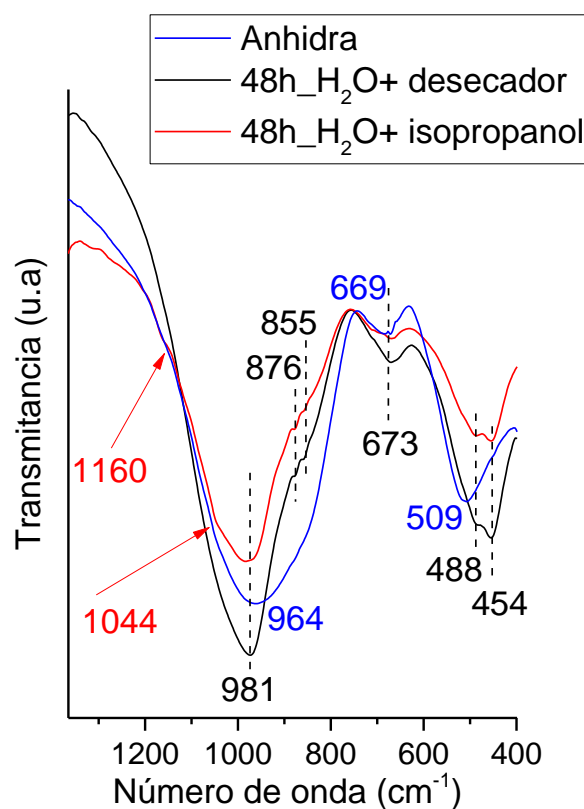


Figura 6.18 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra y a las pastas congeladas a 48 horas.

6.2.2.2.2. Microestructura de la pasta hidratada

Una vez definido que el método más apropiado para detener la reacción en las pastas de escoria activadas con *waterglass* es utilizando H_2O + Isopropanol, la investigación se centró en estudiar la reacción temprana de estas pastas y así poder determinar el origen de la reología tan anómala que presentan. Para ello se realizó la caracterización mineralógica y microestructural de estas pastas mediante las siguientes técnicas:

- Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD)
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
- Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido por Spin de Ángulo Mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si y ^{27}Al
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La reacción de la escoria se detuvo en diferentes tiempos durante las primeras 5 horas para su análisis.

También se analizó la composición de la fase acuosa mediante Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).

✦ Caracterización microestructural de los sólidos

En la Figura 6.19 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico (TG) y del análisis térmico diferencial (ATD) de la muestra anhidra y de las muestras hidratadas y congeladas a 12 minutos, 46 minutos y 5 horas de reacción.

La curva de ATD (Figura 6.19-a) de la escoria anhidra y de la pasta a los 12 minutos de reacción presentan dos picos exotérmicos en torno a 858 °C y 956 °C que se asocian a procesos de recristalización de la escoria (Fernández-Jiménez, 2000; Palacios, 2006-a; Palacios y Puertas, 2006-b; Scrivener, 2016; Ramachandra, 2002). En las pastas hidratadas a 46 minutos y 5 horas de reacción estos picos exotérmicos se desplazan (873 y 949 °C) debido a la modificación que experimenta la escoria con el tiempo al reaccionar con la disolución activadora. Asimismo, se observa la disminución en la intensidad de estos picos al aumentar el tiempo de reacción.

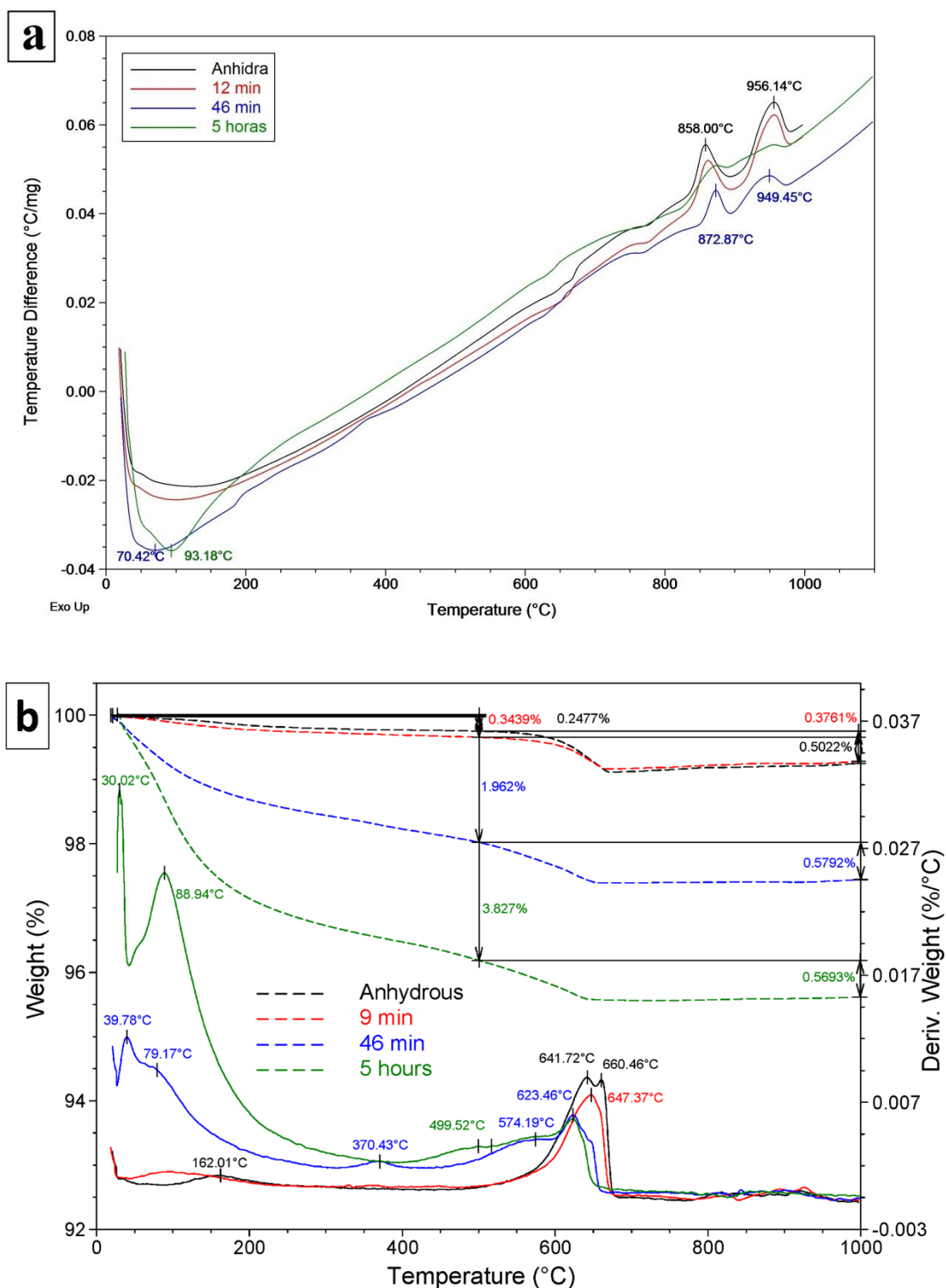


Figura 6.19 Escoria anhidra y pastas de AAS-WG4-1.5 (12 minutos, 46 minutos y 5 horas de reacción). a) Representación de la curva de ATD, b) Representación de la curva de TG (líneas discontinuas) y de la curva de DTG (líneas continuas).

En la Tabla 6.5 se presentan los datos de pérdida de masa obtenidos a partir de la curva TG (ver Figura 6.19-b). En el rango de 25 a 500 °C, los resultados muestran que la escoria anhidra y la pasta hidratada a 12 minutos presentan una pérdida de peso similar, lo que indica la ausencia de productos de reacción a tiempos tan tempranos de reacción. Por el contrario, en este mismo intervalo de temperatura, a 46 minutos de reacción se observa una mayor pérdida de masa, de aproximadamente un 2%, lo que indica la formación de productos de reacción en este tiempo de reacción. Estos resultados indicarían la formación de productos de hidratación en el momento (46 minutos) en el que se produce el drástico incremento del esfuerzo de cizalla (ver Figura 6.6).

En todas las muestras, en la curva DTG (ver Figura 6.19-b) en el intervalo entre 500-700 °C, se aprecian unos picos exotérmicos asociados a la descarbonatación de carbonatos no cristalinos o mono y hemicarbonatos hidratados (Goto, et al., 1995).

Tabla 6.5 Pérdida de masa (%) de la escoria anhidra y pastas de AAS-WG4-1.5 a diferentes tiempos de reacción obtenidos a partir de la curva.

Temperatura (°C)	Escoria anhidra	AAS-WG4-1.5		
		12 min	46 min	5 horas
25-500	0.25	0.34	1.96	3.82
500-1000	0.50	0.38	0.58	0.57

Los espectros FTIR de la escoria anhidra y de las pastas hidratadas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas de reacción se muestran en la Figura 6.20.

El espectro IR de la escoria anhidra presenta una banda ancha a 968 cm^{-1} característica de las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O correspondientes a los tetraedros de silicato (ν_3 (Si-O) (Puertas et al., 2000; Gadsden, 1975). Además, se localizan bandas a 694 cm^{-1} y 509 cm^{-1} que se atribuyen a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 y a la vibración de flexión de los tetraedros ν_4 (O-Si-O) de la escoria, respectivamente (Mozgawa y Deja, 2009). La pasta hidratada a los 12 minutos no presenta cambios en las bandas de FTIR, a excepción de unos pequeños hombros a 855 y 875 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones ν_2 C-O (CO_3^{2-}) de carbonatos de sodio y de calcio, respectivamente. No obstante, al aumentar el tiempo de reacción a 46 minutos, se observa un desplazamiento en la banda asociada a la vibración de tensión del enlace Si-O (ν_3) hacia números de onda mayores (de 968 cm^{-1} en la pasta a 12 minutos de reacción a 994 cm^{-1} en la pasta a 46 minutos de reacción) y también se observa que esta banda es más ancha, por lo que probablemente tendremos una estructura más desordenada. Además, la banda ν_4 (O-Si-O) se desplaza hacia número de onda menores (desde 509 cm^{-1} a 494 cm^{-1}). Estos desplazamientos

están indicando que la escoria está reaccionando y que está aumentando la polimerización del silicato del producto de hidratación (Puertas et al, 2004; Bernal, et al., 2011). La muestra a 46 minutos presenta un hombro a 1075 cm^{-1} que también sugiere un gel con alto contenido en silicio (García-Lodeiro et al., 2009). En esta misma muestra se observan dos pequeños hombros ubicados a 795 cm^{-1} y 780 cm^{-1} , los cuales se atribuyen a las vibraciones de flexión simétricas del enlace Si-O-Si (Lee y Van Deventer, 2003; Aguiar et al., 2009). La pasta hidratada a las 5 horas presenta un estrechamiento en la banda asociada a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-O (ν_3) a 994 cm^{-1} , lo que indica que la estructura está más ordenada.

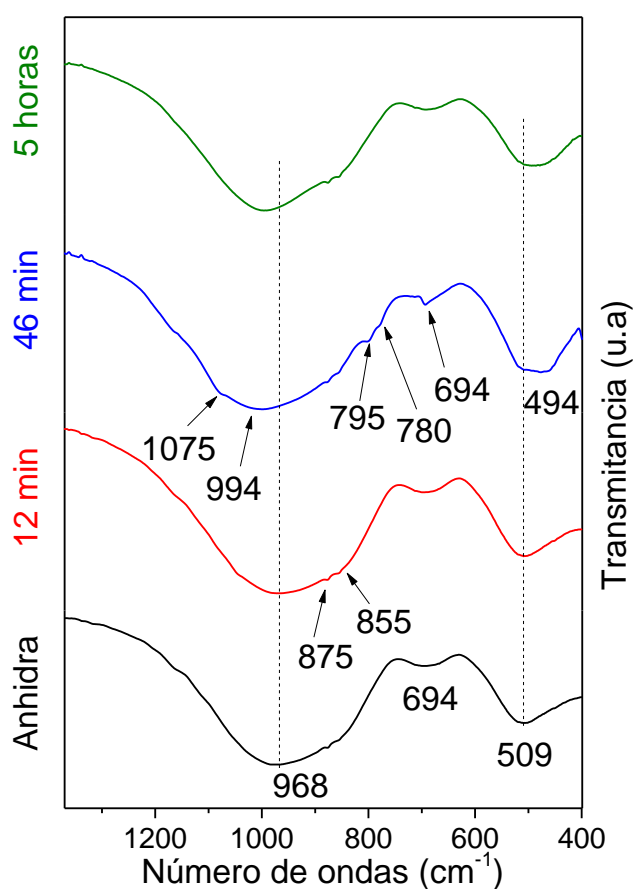


Figura 6.20 Espectro de FTIR correspondiente a la escoria anhidra y a las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.

En la Figura 6.21 se muestran los difractogramas obtenidos para la escoria anhidra y las pastas de AAS-WG4-1.5 hidratadas a 46 minutos y 5 horas de reacción. Se observa un halo amorfo en todos los registros confirmando el elevado contenido en fase vítrea y/o amorfa. Es destacable que la posición del máximo de dicho halo se desplaza desde la escoria anhidra (en $2\theta=31.10^\circ$) hacia valores menores (alrededor de $2\theta=30.70^\circ$) en las pastas hidratadas. Esto está indicando la formación de fases no cristalinas (o primeros productos de reacción) en las pastas hidratadas a 46 minutos y 5 horas, las cuales alteran el perfil y dicho halo con respecto a la muestra anhidra.

En la Figura 6.22 se muestran los espectros de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra y sus pastas hidratadas durante las primeras 5 horas, con la deconvolución correspondiente. En la Tabla 6.6 se observan los datos obtenidos para dicha deconvolución. Todas las muestras presentan una importante contribución de la escoria anhidra a -75.6 ppm (ver Figura 6.22). La pasta AAS-WG4-1.5 a los 46 minutos de hidratación muestra una contribución a -89.0 ppm que se corresponden con la formación de pequeños oligómeros que presentan unidades Q^3 (1Al). También presenta una señal centrada en -99.4 ppm que se atribuye a unidades de Q^4 (1Al), generalmente asociadas con la formación de un gel alumino-silicato (Favier et al., 2015). La pasta de AAS-WG4-1.5 a 90 minutos y 5 horas exhibe señales en torno a -78.9, -85.4, -90.2 y -93.8 ppm que se corresponden con las unidades Q^1 (final de cadena), Q^2 (0Al), Q^3 (1Al) y Q^3 , respectivamente. Estas unidades están asociadas a un posible producto C–A–S–H, formado en pequeñas cantidades, y que aumenta con el tiempo de reacción. Asimismo, las pastas a 90 minutos y 5 horas muestran una señal a -99.5 ppm que se podrían atribuir a unidades Q^4 (1Al) del gel de alumino-silicato (Favier et al., 2015) que aún permaneciera a estos tiempos de reacción. El análisis de estas deconvoluciones pone en evidencia la formación inicial de un gel alumino-silicato como primer producto de reacción a tiempos muy cortos (46 minutos) que, al aumentar el tiempo de hidratación, disminuye su contribución, y evoluciona a un producto tipo C–A–S–H. Otros autores (Favier et al., 2015) observaron en sistemas de metacaolín activados con *waterglass* un aumento del módulo elástico, que lo atribuyeron a la formación de un gel de sílice rico en aluminio. Por tanto, los resultados obtenidos mediante RMN-MAS revelan la formación de un gel de alumino-silicato. La formación de dicho gel incrementaría la viscosidad de las pastas así como su esfuerzo de cizalla umbral. Los espectros de ^{27}Al RMN-MAS obtenidos para la pasta anhidra y de las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas se muestran en la Figura 6.23. En esta figura se observa que hay un cambio en la posición del máximo de la pasta anhidra a las pastas hidratadas a ligeramente menores ppm, de lo que se deduce la formación de un gel altamente polimerizado a los 46 minutos de reacción de la escoria con el *waterglass* (ver Figura 6.23).

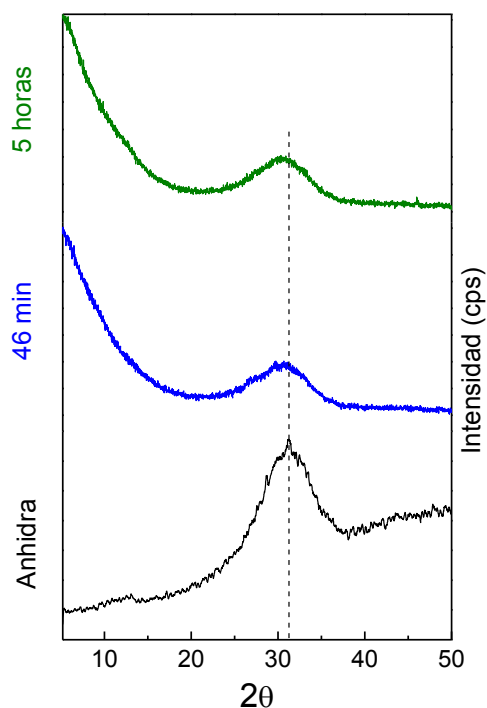


Figura 6.21 Difractogramas de DRX de la escoria anhidra y de las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó una caracterización microestructural de la superficie de las partículas de escoria antes y durante la reacción con la disolución alcalina de *waterglass*. Las imágenes de MEB tomadas a 8000 aumentos (ver Figura 6.24) y 50000 aumentos (ver Figura 6.25) muestran un aumento de la rugosidad de la superficie de las partículas de escoria con el incremento del tiempo de reacción. Cabe destacar que hasta pasados 23 minutos de reacción, hay unos pequeños depósitos en la superficie de la partícula de escoria. A 46 minutos se distingue una estructura granular muy compacta en toda la superficie de la partícula de escoria que evoluciona a una estructura globular tras 5 horas de reacción. Además, si observamos con detenimiento las Figuras 6.24 y 6.25, se puede distinguir que la muestra a 46 minutos de reacción parece tener en su superficie más producto de reacción que a la muestra a 90 minutos de reacción. El análisis EDX indicó que los depósitos estaban compuestos fundamentalmente por Si, Al y Ca, y que variaba su proporción según el tiempo de reacción. A 46 minutos de reacción, la estructura granular presenta mayor contenido de silicio que de calcio, mientras que a 5 horas la estructura globular muestra mayor contenido de calcio. Estos resultados confirman la presencia de productos de hidratación en las partículas de escoria a los 46 minutos y 5 horas de reacción, determinándose que posiblemente sean dos productos de reacción diferentes.

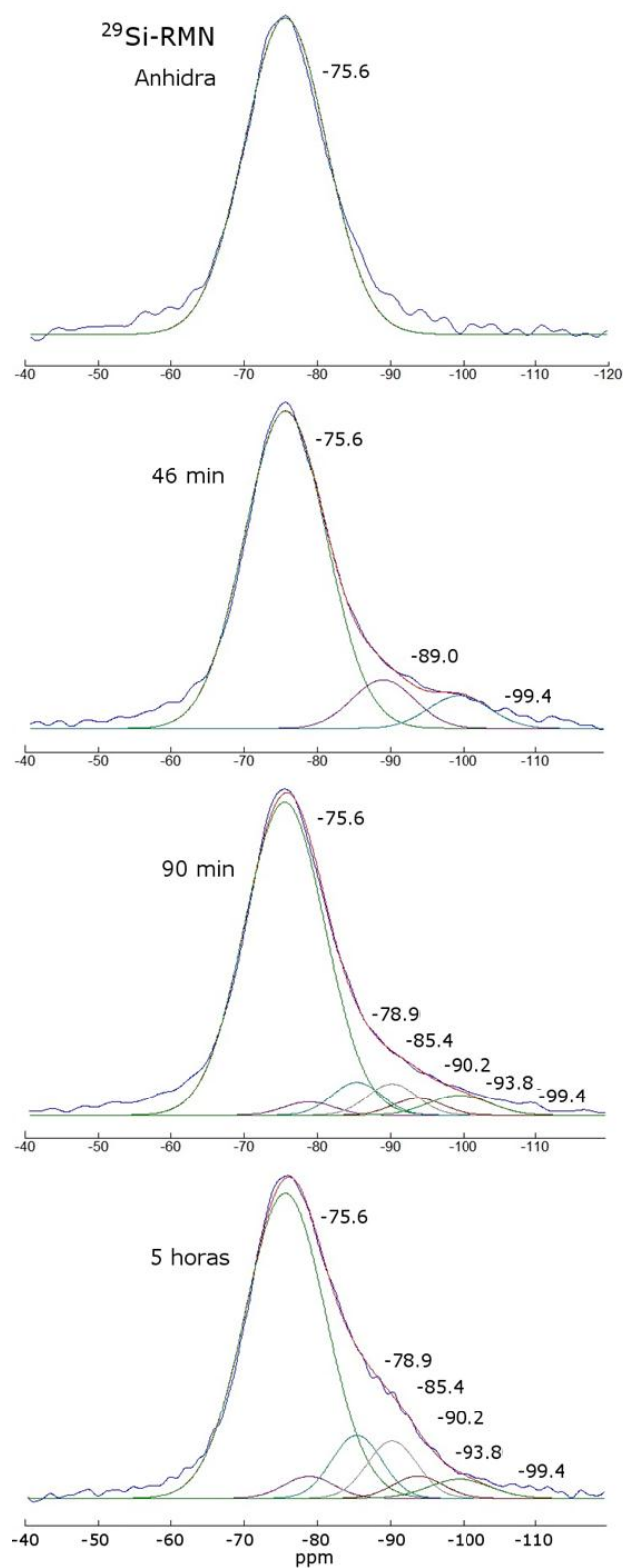


Figura 6.22 Deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con *waterglass*.

Tabla 6.6 Deconvolución de los espectros de ^{29}Si RMN-MAS de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con *waterglass*.

	Anhidra	46 min	90 min	5 horas	Asignación
δ (ppm)	-75.6	-75.6	-75.6	-75.6	Q ¹ Anhidra
Anchura	13.16	13.16	13.16	13.16	
Integral (%)	100	83.71	80.67	72.43	
δ (ppm)			-78.9	-78.9	Q ¹
Anchura			8.00	8.00	
Integral (%)			2.16	3.21	
δ (ppm)			-85.4	-85.4	Q ² (0Al)
Anchura			8.00	8.00	
Integral (%)			5.31	9.23	
δ (ppm)		-89.0	-90.2	-90.2	Q ³ (1Al)
Anchura		10.00	8.00	8.00	
Integral (%)		9.72	5.05	8.38	
δ (ppm)			-93.8	-93.8	Q ³
Anchura			8.00	8.00	
Integral (%)			2.76	3.25	
δ (ppm)		-99.4	-99.4	-99.4	Q ⁴ (1Al)
Anchura		10.00	10.00	10.00	
Integral (%)		6.56	4.05	3.49	

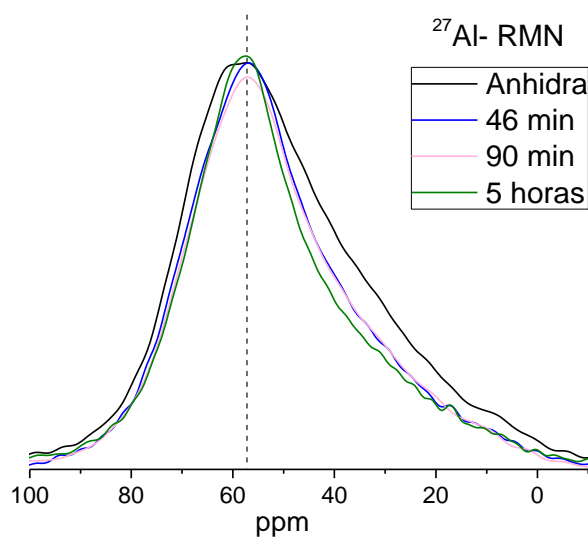


Figura 6.23 Espectros de ^{27}Al RMN-MAS de la pasta anhidra y de las pastas de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.

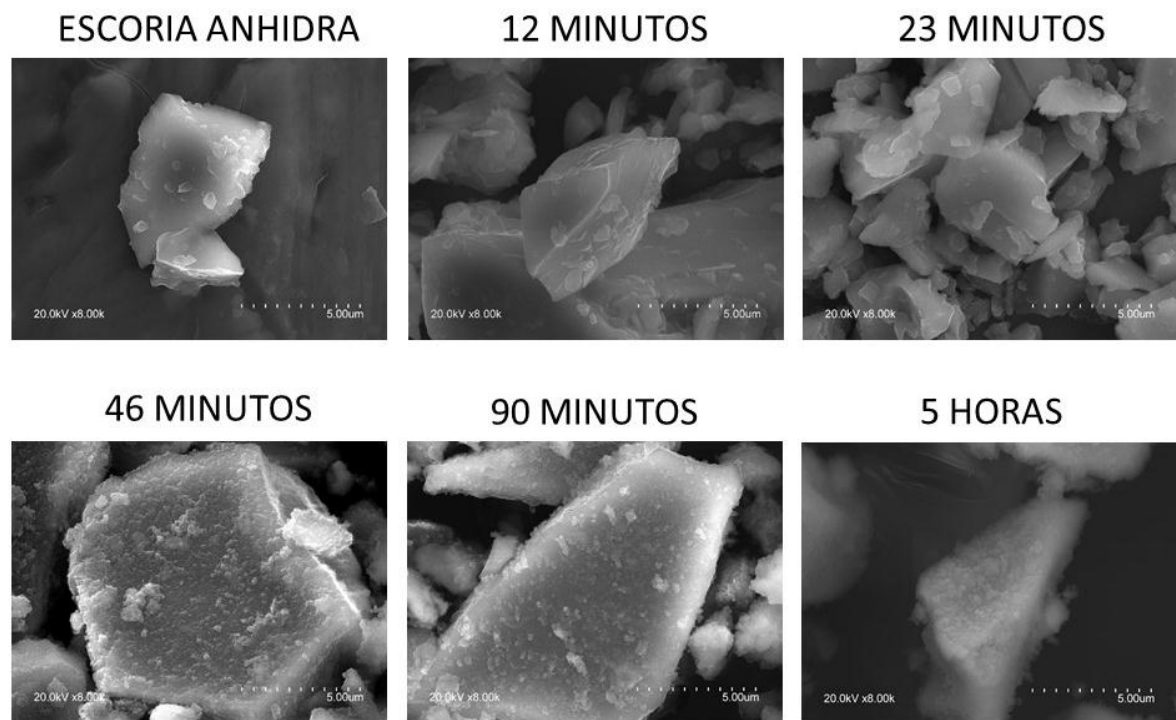


Figura 6.24 Micrografías MEB tomadas a 8000 aumentos de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.

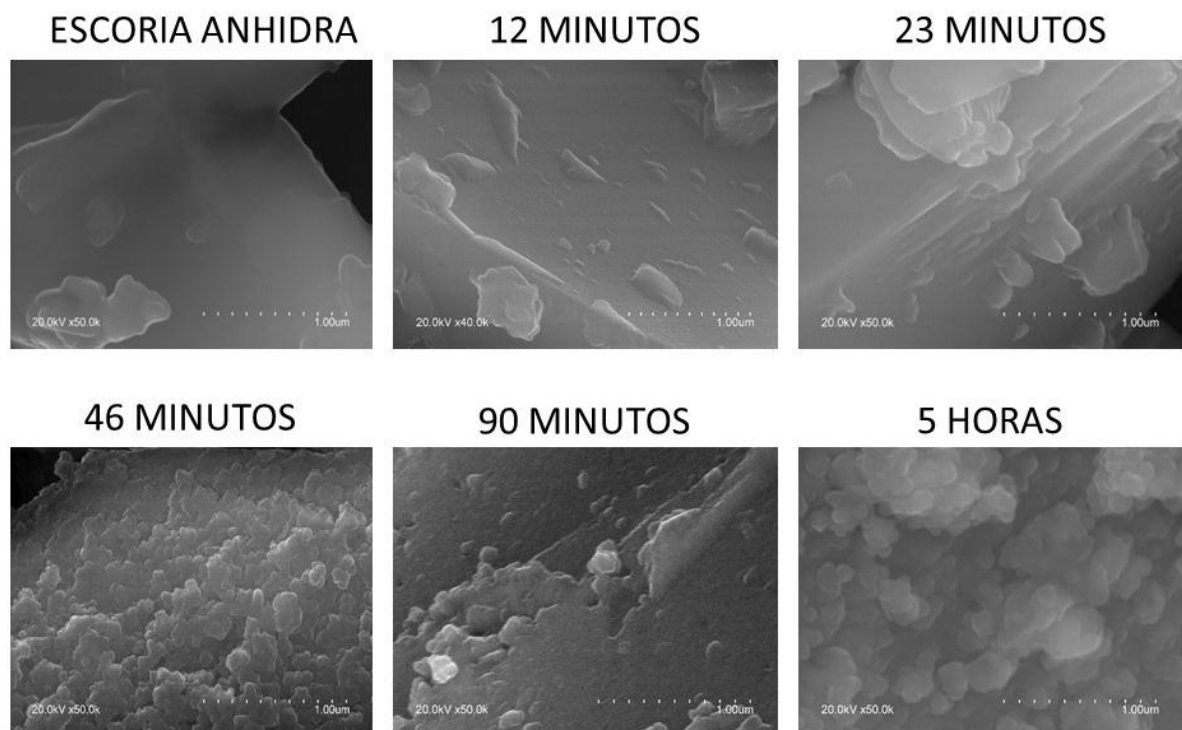


Figura 6.25 Micrografías MEB tomadas a 50000 aumentos de la escoria anhidra y de la pasta de AAS-WG4-1.5 durante las primeras 5 horas.

★ Análisis de la composición de la fase acuosa

La evolución de la composición de la fase acuosa analizadas por ICP de las pastas de AAS-WG4-1.5 con el tiempo se muestra en la Tabla 6.7 junto con los valores de pH. En general, no se observan grandes cambios en el valor del pH, permaneciendo prácticamente constante con valores comprendidos entre 13.2 y 13.3. Respecto a la variación de las concentraciones de los iones en disolución se observa que en los primeros 30 minutos hay un incremento de las concentraciones de Al, Ca y Mg, como consecuencia de la disolución inicial de la escoria. A partir de los 30 minutos de reacción se produce una disminución progresiva de las concentraciones de todos los elementos analizados.

El descenso en la concentración de los iones en disolución pone de manifiesto la precipitación de productos de reacción, lo que se puede correlacionar con el momento exacto en el que la pasta experimenta un aumento en el valor del esfuerzo de cizalla (ver Figura 6.6) y con los cambios microestructurales (ver Figuras 6.19 y 6.20). A las 5 horas de reacción (300 minutos), las concentraciones de Al, Ca y Mg son 72%, 99% y 99% más bajas que aquellas después de 30 minutos, respectivamente.

Tabla 6.7 Composición química de la fase acuosa de las pastas de AAS-WG4-1.5 a diferentes tiempos de reacción.

Muestra (minutos)	pH	Al (mmol/L)	Ca (mmol/L)	Fe (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Na (mmol/L)	Si (mmol/L)
15	13.15	17.20	47.77	0.46	16.37	2779.43	2173.07
30	13.19	27.75	69.61	0.49	23.00	2197.93	2187.40
60	13.20	22.97	24.85	0.11	9.16	1673.13	1567.18
90	13.21	18.25	6.58	0.01	3.01	1566.86	1356.24
180	13.31	12.74	3.83	0.03	1.13	1499.13	911.54
240	13.33	9.32	1.17	0.01	0.38	1169.42	562.73
300	13.35	7.90	0.70	0.00	0.21	1544.54	512.21

Gracias a los resultados de la caracterización microestructural de los sólidos y del análisis de la fase acuosa del seguimiento de la reacción de AAS-WG4-1.5 se puede concluir que en los primeros 40 minutos de reacción, dónde la pasta presenta un esfuerzo de cizalla constante, se produce un aumento de la concentración de aluminio, calcio y magnesio en la disolución, debido a la disolución de la escoria.

Al transcurrir 40 minutos desde el contacto entre la escoria y la disolución activadora, en el comportamiento reológico de estas pastas se detecta un incremento brusco del esfuerzo de cizalla. Es en este mismo momento en el que se confirma, mediante las técnicas de FTIR y ^{29}Si RMN-MAS, la presencia de productos de hidratación con una alta polimerización. En particular, dichas técnicas confirman la formación de un gel de alumino-silicato a los 46 minutos que explicaría el incremento del esfuerzo de cizalla. Un incremento del tiempo de aplicación de la cizalla, conduce a la floculación de la pasta de escoria activada con *waterglass*. A tiempos más largos de reacción (5 horas) se puede concluir que ese primer gel alumino-silicato evoluciona a un producto C–A–S–H, con una estructura más definida y será este producto de reacción el que le otorgue a estos sistemas de AAS-WG sus excelentes propiedades mecánicas.

En la Figura 6.26 se presenta un esquema del proceso de floculación de la escoria activada con *waterglass* y cómo éste se modifica con el tiempo de amasado de la pasta. A tiempos de amasado cortos (de igual duración e intensidad al utilizado para las pastas de OPC, AAS-N y AAS-NC), se produce a un tiempo t_1 la precipitación de un gel de alumino-silicato alrededor de las partículas de escoria que produce su floculación (ver Figura 6.26-a). Al aumentar el tiempo de amasado (ver Figura 6.26-b) se produce una mayor difusión de los iones $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y Ca^{2+} a la fase intersticial, lo que provoca una disminución de la concentración iónica alrededor de las partículas de escoria no produciéndose su floculación y la pérdida de fluidez al tiempo t_1 . Será necesario un mayor tiempo de reacción (t_2) para alcanzar la sobresaturación de la fase acuosa y precipitación el gel de alumino-silicato.

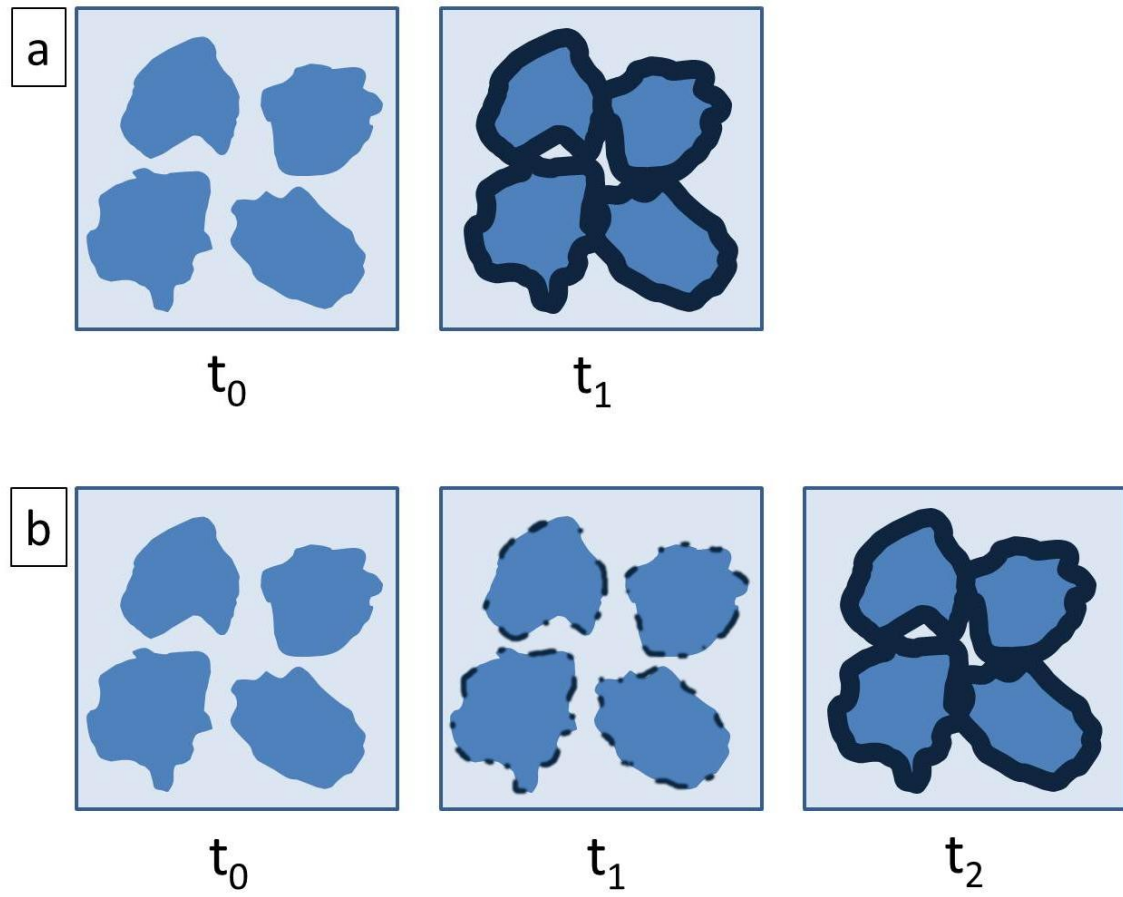


Figura 6.26 Mecanismo de floculación de la pasta de escoria activada con *waterglass*. a) Tiempo de amasados típicos utilizados en pastas de OPC, b) Tiempos de amasados prolongados.

A continuación, se presentan los resultados más relevantes obtenidos del estudio del comportamiento reológico de las pastas de escorias activadas con *waterglass* y la influencia de la naturaleza y estructura de los productos iniciales de reacción:

- Se ha demostrado que el comportamiento reológico de las pastas de escoria activadas con *waterglass* es diferente al obtenido por las pastas de cemento Portland y a las pastas de escoria activadas con una disolución que no contiene silicatos. Asimismo, se ha demostrado que las pastas de AAS-WG necesitan amasados más prolongados que las pastas de OPC, AAS-N y AAS-NC para mejorar la trabajabilidad de estos sistemas alargando los tiempos de fluidez.
- A tiempos muy cortos de reacción, el WG presente en la fase intersticial interacciona con los disolventes orgánicos habitualmente utilizados en la detención de los procesos reactivos en sistemas de OPC, formando unos polímeros que enmascaran y dificultan el análisis de las pastas de AAS-WG.
- El estudio ha demostrado que las mejores condiciones para detener la reacción de las pastas de AAS-WG es realizar un pretratamiento con agua, para disminuir el pH de la reacción y eliminar el *waterglass* de la fase intersticial y así parar la reacción de la escoria. Posteriormente se realizó un tratamiento con isopropanol para eliminar el agua remanente.
- El proceso de pérdida inicial de la fluidez de las pastas de AAS-WG (a los 46 minutos de reacción) está asociado a la formación inicial de un gel alumino-silicato de elevada polimerización detectado a través de ^{29}Si RMN-MAS y FTIR. Este gel de alumino-silicato es el responsable del incremento brusco del esfuerzo de cizalla observado en el ensayo reológico de velocidad constante.
- A tiempos más largos de reacción (5 horas) ese primer gel de alumino-silicato evoluciona a un producto C–A–S–H, con un mayor orden estructural a corto alcance y será este producto de reacción el que le otorgue a estos sistemas de AAS-WG sus propiedades mecánicas.

Es importante señalar que también se han realizado ensayos reológicos del comportamiento de las pastas de ceniza activada alcalinamente (AAFA) y dichos resultados se muestran en el Anexo D.

6.3. BIBLIOGRAFÍA

A

- Aguiar, H., Serra, J., González, P. and León B., 2009. Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355, 8, 475-480.

B

- Bobrowski, A., Hutera, B., Stypuła, B., Kmita, A., Drożyński, D. and Starowicz, M., 2012. FTIR spectroscopy of water glass - the binder moulding modified by ZnO nanoparticles. *Metalurgija*. 51(4), 477-480.
- Borgford, C. L. and Summerlin, L. R., 1988. Activity 32: Making a Super Ball. *Chemical Activities: Teacher Edition*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 89-91.

E

- EN 196-3: 2017. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

F

- Fauth, F., Peral, I., Popescu, C. and Knapp, M., 2013. The New Material Science Powder Diffraction Beamline at ALBA Synchrotron. *Powder Diffraction* 28 (S2): S360-70.
- Favier, A., Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B. and Roussel, N., 2013. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research*. 48, 9-16.
- Favier, A., Habert, G., Roussel, N. and d'Espinose de Lacaillerie, J.B., .2015. A multinuclear static NMR study of geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*. 75, 104-109.
- Fernández-Jiménez, A. and Puertas, F., 2001. Alkaline activated slag cements. Determination of reaction degree. *Materiales de Construcción*, 51,261, 53-66.

- Fernández-Jiménez, A. and Puertas, F., 2003-a. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 15, 129–36.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, P., Sobrados, I. and Sanz, J., 2003-b. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *Journal of The American Ceramic Society*. 86, 1389-1394.

G

- Gadsden, J.A., 1975. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworth & CO Publishers, London.
- García Lodeiro, I., Macphee, D.E., Palomo, A. and Fernández-Jiménez, A., 2009. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research*. 39, 147-153.
- Gebregziabihier, B.S., Thomas, R., Peethamparan, S., 2015. Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites*. 55, 91-102.
- Goto, S., Suenaga, K., Kado, T. and Fukuyhara, M., 1995. Calcium silicate carbonation products. *Journal of the American Ceramic Society*. 78(11), 2867-2872.

H

- Hallensleben, M.L., 2005. Crosslinking and Polymer Networks, in: Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. and Swift G. (Eds.), *Handbook of polymer synthesis*. Marcel Dekker.
- Handke M., Mozgawa W. and Nocun M., 1994. Specific features of the IR spectra of silicate glasses. *Journal of Molecular Structure*. 325, 129-136.
- Huanhai, Z., Xuecuan, W., Zhongzi, X. and Minshu, T., 1993. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. 23, 1253-1258.

L

- Lee, W.K.W. and Van Deventer, J.S.J., 2003. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerisation of heterogeneous amorphous aluminosilicate. *Langmuir*. 19, 8726-8734.
- Lothenbach, B., Durdziński, P. and De Weerd, K., 2016. Thermogravimetric analysis, in: Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., (Eds), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. s.l.:Taylor & Francis Group.

M

- Mozgawa, W. and Deja, J., 2009. Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. *Journal Molecular Structure*. 924-926, 434-441.

O

- Osornio-Rubio, N.R., Armendáriz-Camarillo, A., Martínez-González, G.M., González, J.C. and Torres-Ochoa, J.A., 2014. Estudio de la deshidroxilación de un geopolímero por espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia de masas. XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallarta, México.

P

- Palacios, M., 2006-a. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. PhD Tesis UAM- Madrid.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2006-b. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste. *Journal of the American Ceramic Society*. 89, 3211–3221.
- Palacios M., Banfill P.F.G. and Puertas F., 2008. Rheology and setting behavior of alkaliactivated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI Materials Journal*, 105, 140-148.
- Palacios, M. and Puertas, F., 2011. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Materials Journal*. 108, 1, 73-78.

- Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S. and Vazquez, T., 2000. Alkali-activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research*. 30, 1625-1632.
- Puertas, F., Fernández-Jiménez, A. and Blanco-Varela, M. T. 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 34, 139-48.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A. and Rodríguez, J., 2011. A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 2043-2056.
- Puertas, F., Varga, C., and Alonso, M.M., 2014. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*. 53 279-288.
- Puertas, F., González-Fonteboa, B., González-Taboada, I., Alonso, M.M., Torres-Carrasco, M., Rojo, G., Martínez-Abella, F., 2018. Alkali-activated slag concrete: Fresh and hardened behavior. *Cement and Concrete Composites*. 85, 22-31.

R

- Ramachandra, V., Paroli, R., Beaudoin, J. & Delgado, A., 2002. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Norwich: William Andrew Publishing.

S

- Schrader B., 1995. *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. VCH Publishers. 1-787.
- Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., 2016. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. s.l.:Taylor & Francis Group.
- Shi, C., Krivenko, P.V. and Roy, D.M., 2006. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis, Abingdon. UK.
- Stuart B., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences.

T

- Torres-Carrasco, M., Palomo and J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes. Statistical analysis. *Materiales de Construcción*. 64, 314.

V

- Varga C., 2015. Cementos activados alcalinamente. comportamiento reológico y durable en medio ácido. PhD Tesis UNED-Madrid.

W

- Wang S.D. and Scrivener K.L., 1995. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 25(3) 561-571.
- Winnefeld, F., Schöler, A. and Lothenbach, B K., 2016. Sample preparation, in: Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., (Eds), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. s.l.:Taylor & Francis Group.

Y

- Yates, M., 2012. Área superficial, textura y distribución porosa. En: M. F. y. C. Goberna, ed. *Técnicas de análisis y caracterización de Materiales*. Madrid: Publicaciones CSIC, 623-649.

Z

- Zhang, J. and G. W. Scherer, 2011. Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research*. 41 (10), 1024–1036.

7. CONCLUSIONES FINALES Y FUTURAS

LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Basándonos en los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral a continuación se presentan las conclusiones más relevantes. Además, se proporcionan algunas recomendaciones respecto a las dosificaciones y a la metodología de preparación de los morteros de cementos activados alcalinamente (AACMs), con el objetivo de poder implantar estos morteros y hormigones ecoeficientes en el mercado. Asimismo, se enumeran las futuras líneas de investigación.

7.1. CONCLUSIONES

Gracias a los ensayos llevados a cabo para desarrollar la presente Tesis Doctoral y a la interpretación de los resultados obtenidos, se presentan a continuación las principales conclusiones, respecto a los dos objetivos generales.

❖ Objetivo general 1:

Respecto al primer objetivo general que es **determinar y evaluar cómo afectan los factores que intervienen en el proceso de producción de morteros de cementos activados alcalinamente (*Alkali- Activated Cement Mortars- AACMs*) en su comportamiento reológico en estado fresco. Establecer su influencia en el estado endurecido**, a continuación, se detallan las conclusiones respecto a los dos objetivos parciales propuestos:

➤ Objetivo parcial 1: Estudiar el efecto de la modificación de los factores en el comportamiento reológico de AACMs en el estado fresco.

Respecto al **efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y del contenido de árido** en el comportamiento reológico de AACMs se puede concluir que:

- ✦ El comportamiento reológico de los morteros de AACMs, en estas condiciones de ensayo, se ajusta al modelo reológico de Bingham, independientemente de la naturaleza del precursor, la naturaleza y la concentración de la disolución activadora. Los morteros de OPC también se comportan como fluidos Bingham.

- ✦ En las condiciones de ensayo aplicadas, se concluye que los morteros de AACMs (a excepción del AAS-N4) presentan menor resistencia a fluir desde el reposo que los morteros de OPC.
- ✦ Existe un comportamiento tixotrópico en los morteros de AACMs y de OPC, que se ve afectado por la naturaleza del activador.
- ✦ La naturaleza y la concentración de la disolución activadora es un factor determinante en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs:
 - ✧ La presencia de *waterglass* en la disolución activadora produce:
 - Un efecto fluidificante en los morteros AACMs, lo que supone la necesidad de aplicar una pequeña fuerza para iniciar el flujo desde el reposo y, también, para mantener el flujo durante los primeros 30 minutos de ensayo. En morteros AACMs activados con *waterglass* con consistencia plástica, dicho activador manifiesta un efecto fluidificante, no observándose dicho efecto en morteros de consistencia seca.
 - Mayor grado tixotrópico, por lo que presentan un estado de mayor floculación que los morteros de AACMs que no poseen WG en la disolución activadora.
 - El mortero de AAS-WG presenta mayor viscosidad que el resto de morteros estudiados de AACMs, por lo que indica que en los morteros de AAS-WG se forman mayor cantidad de flóculos durante los 30 primeros minutos de ensayo. Además, son los morteros de AAS-WG los que presentan un anómalo comportamiento reológico al resto de morteros estudiados, ya que las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla exhiben una señal con el tiempo, la cual aparece antes cuanto mayor es la relación árido/escoria en el mortero. Asimismo, al aumentar la relación L/S se está disminuyendo la concentración de silicatos de la disolución, lo cual afecta a la reactividad de la escoria y produce un retraso en la aparición de la señal.

- ✧ Un aumento en la concentración del activador, produce un aumento en la viscosidad de la disolución activadora, y provoca un aumento en los parámetros reológicos, por tanto, los morteros de AAFA-10M presentan una peor trabajabilidad que los morteros de AAFA-8M.
 - ✧ Los morteros de escoria activados con NaOH al 4% de Na₂O por masa de escoria (AAS-N4) presentan un comportamiento reológico similar a los morteros de OPC, siendo los morteros de AAS-N4 y OPC, los que presentan los valores más elevados de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ y los valores más bajos de μ de todos los morteros estudiados.
 - ✧ Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla en los morteros de AAFA y AAS-N4, son similares a las de OPC.
-
- ★ Al igual que sucede en los morteros de OPC, en los morteros de AACMs (independientemente de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido) al aumentar la relación L/S se observa una disminución de los valores de los parámetros reológicos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ). Por tanto, un aumento en la incorporación de líquido provoca una mayor trabajabilidad inicial.
 - ★ A una misma relación L/S dada, al aumentar el contenido de árido se reduce el contenido de pasta de cemento que hay entre las partículas del árido y se produce un menor flujo (menor trabajabilidad) y un incremento en el valor inicial del esfuerzo de cizalla en los morteros de AACMs y de OPC.
 - ★ Además, se ha comprobado que los morteros de AACMs necesitan mayor precisión en la preparación, ya que pequeñas modificaciones en las relaciones L/S, afectan más a la trabajabilidad que los morteros de OPC.

Respecto al **efecto de la granulometría del árido** en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs es importante resaltar que es la primera vez que se ha realizado este estudio en estos morteros ecoeficientes. Las principales conclusiones son:

- ✦ La granulometría de los áridos influye significativamente en las propiedades reológicas de los morteros AACMs.
- ✦ Para que los morteros de AACMs y OPC presenten consistencia plástica, se ha determinado que cuanto menor es el diámetro máximo del árido (granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula), mayor es la relación L/S necesaria, siendo los morteros de OPC los que demandan la menor relación L/S, independientemente de diámetro máximo de partícula utilizado. Dentro de los morteros de AACMs son los morteros de AAFA los que demandan más líquido para alcanzar la consistencia plástica debido, muy probablemente, a la alta viscosidad de la disolución activada y a la elevada superficie específica de las partículas de ceniza volante.
- ✦ La densidad de los morteros en estado fresco, así como en estado endurecido es siempre ligeramente menor cuanto menor es el diámetro máximo de partícula del árido silíceo, independientemente del precursor o conglomerante. Los morteros de AAS-WG presentan siempre el mayor valor de densidad (en estado fresco o endurecido) que los morteros de OPC y de AAFA-10M, siendo estos últimos morteros los que presentan las menores densidades.
- ✦ Independientemente de la granulometría del árido, en las condiciones de ensayo, el comportamiento reológico de todos los morteros (AACMs y OPC) se ajusta al modelo reológico de Bingham.
- ✦ Respecto a la tixotropía, independientemente de la granulometría del árido, los morteros de AAS-WG presentan un mayor grado de tixotropía que el resto de morteros estudiados, manifestando que los morteros de AAS-WG poseen un estado de mayor floculación.
- ✦ Los morteros de AACMs siempre presentan valores inferiores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ que los morteros de OPC. Asimismo, se observa el efecto fluidificante del *waterglass* en que los morteros de AAS-WG. Respecto al valor de la viscosidad plástica, los morteros de OPC presentan el valor más bajo, mientras que los morteros AAS-WG presentan los mayores valores, independientemente de la granulometría del árido.

- ★ Las curvas de evolución del esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG vuelven a presentar un aumento del esfuerzo de cizalla seguido de una disminución del mismo, comportamiento no observable en los morteros de AAFA-10M y OPC. Se ha determinado que la granulometría del árido no modifica la posición del máximo de la señal en los morteros de AAS-WG, apareciendo en el minuto 21- 22 del ensayo.
- ★ La granulometría del árido es un factor determinante en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs:
 - ✧ Una amplia distribución de tamaños de partícula va acompañada de una disminución en el valor inicial del esfuerzo de cizalla, así como una disminución de los parámetros reológicos medidos ($\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ).
 - ✧ Al disminuir el diámetro máximo de los áridos (granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula), los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$ de los morteros de AAS-WG experimentan los mayores porcentajes de incremento, mientras que los morteros de AAFA-10M son los morteros que experimentan menor cambio.
- ★ Al aumentar la densidad de empaquetamiento de los morteros de AACMs y de OPC disminuyen los valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ . Independientemente del mortero analizado, los parámetros reológicos $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ presentan un buen ajuste lineal con la densidad de empaquetamiento. Sin embargo, $\tau_{\text{estático}}$ del mortero de AAS-WG presenta una peor correlación con la densidad de empaquetamiento. Esto significa que conociendo el valor de la densidad de empaquetamiento de los morteros AAS-WG no se puede predecir con exactitud el valor de $\tau_{\text{estático}}$, mientras que si se puede estimar este valor para los morteros de AAFA-10M y OPC. Para todos los morteros (AAS-WG, AAFA-10M y OPC), conociendo la densidad de empaquetamiento del mortero, se podrían estimar los valores de $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ .
- ★ Los morteros de OPC son más sensibles a la variación de la densidad de empaquetamiento que los morteros de AACMs respecto a los parámetros reológicos.

Respecto al **efecto de la naturaleza del árido y el porcentaje de reemplazamiento del árido silíceo por árido reciclado** en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs. Las principales conclusiones son:

- ✦ La naturaleza del árido tiene una gran influencia en las propiedades reológicas de los morteros AACMs y de OPC.
- ✦ Independientemente de si el árido utilizado es silíceo o calizo, no se observan cambios importantes en la demanda de líquido para alcanzar la consistencia plástica en los morteros de AACMs. Por el contrario, cuando se utiliza árido reciclado de hormigón, la relación L/S necesaria para que los morteros de AACMs presenten consistencia plástica es mucho más elevada. Cuando la sustitución de árido silíceo por reciclado es parcial se determina que hasta un 20% de sustitución no hay un efecto relevante en el contenido de líquido para ninguno de los morteros estudiados. Este mismo comportamiento se observa en morteros de OPC.
- ✦ La modificación de la naturaleza del árido afecta a las densidades de los morteros en estado fresco y en estado endurecido. La densidad de los morteros de AACMs en estado fresco disminuye al cambiar el 100% de árido silíceo por calizo y dicho valor disminuye más al utilizar un árido reciclado en vez de un árido silíceo o calizo. La sustitución parcial de árido silíceo por reciclado presenta una disminución de la densidad del mortero a medida que el porcentaje de árido reciclado se incorpora al mortero. Los morteros de AAS-WG presentan siempre el mayor valor de densidad (en estado fresco o endurecido) que los morteros de OPC y de AAFA-10M, siendo estos últimos morteros los que presentan las menores densidades.
- ✦ Independientemente de la naturaleza del árido y del porcentaje de reemplazamiento de árido silíceo por reciclado, el comportamiento reológico de todos los morteros (AACMs y OPC) se ajusta al modelo reológico de Bingham, en las condiciones de ensayo.
- ✦ Respecto a la tixotropía, independientemente de la naturaleza del árido, los morteros de AAS-WG presentan un mayor grado de tixotropía que los morteros de AAFA-10M y de OPC. El árido reciclado es el responsable de un mayor grado tixotrópico en los morteros de OPC, mientras que en los morteros de AAS-WG, la utilización del árido reciclado hace que este mortero presente un menor grado de tixotropía que AAS-WG con árido calizo y silíceo. Al variar la naturaleza del árido, son los morteros de AAFA-10M los que presentan una menor perturbación en su microestructura.

- ★ La naturaleza del árido es un factor determinante en el comportamiento reológico de los morteros de AACMs:
 - ✧ Los morteros con árido calizo presentan un mayor esfuerzo inicial de cizalla que los morteros preparados con árido silíceo y con árido reciclado, independientemente del precursor o conglomerante utilizado.
 - ✧ Las curvas de evolución de esfuerzo de cizalla de los morteros de AAS-WG muestran un comportamiento diferente dependiendo de la naturaleza del árido. Existe un retraso en la aparición del máximo de la señal que puede deberse a dos posibles factores. En primer lugar, al aumentar el porcentaje de sustitución de árido silíceo por reciclado aumenta significativamente la demanda de líquido necesaria para alcanzar la consistencia plástica y, por tanto, disminuye la concentración de silicatos de la disolución. En segundo lugar, al aumentar el porcentaje de sustitución de partículas redondeadas (árido silíceo) por partículas más angulares (árido reciclado), provoca un amasado inicial más intenso. Ambos factores producen un retraso en la posible formación de flóculos y, por tanto, el sistema presenta mayor fluidez durante más tiempo.
 - ✧ Menores valores de $\tau_{\text{estático}}$, $\tau_{\text{dinámico}}$ y μ se han obtenido al incrementar la esfericidad de las partículas del árido. El árido reciclado provoca un mayor incremento en los valores de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$, debido a la influencia de la forma de las partículas y a la rugosidad de la superficie que poseen las partículas de este árido. Este efecto ya se conocía en morteros de OPC, pero es la primera vez que se ha observado para morteros de AACMs.
 - ✧ La presencia de árido reciclado afecta negativamente a la fluidez de los morteros siendo los morteros de AAS-WG los más sensibles al cambio de la naturaleza del árido y los morteros de OPC los menos afectados a dicha variación.
- ★ Cuando se varía la naturaleza del árido, además de la densidad de empaquetamiento también está implicada la textura de la superficie de las partículas del árido para predecir el valor de $\tau_{\text{estático}}$ y $\tau_{\text{dinámico}}$. Esta fuerte influencia de la textura de las partículas del árido se ve reflejada en los morteros de AAS-WG y OPC, ambos con árido reciclado.

Como resultado del análisis de estos factores, se puede concluir que variaciones en el contenido de árido, en la relación L/S y en el tamaño del árido afectan más a la trabajabilidad de los morteros de AACMs que a los morteros de OPC. Dentro de los morteros de AACMs, la naturaleza del precursor, la naturaleza y concentración del activador tienen una gran influencia en la trabajabilidad de estos morteros, siendo la naturaleza del activador el factor determinante de la trabajabilidad de los morteros de AAS.

➤ Objetivo parcial 2: Estudiar el efecto de la modificación de los factores en el comportamiento mecánico de AACMs en el estado endurecido. Las principales conclusiones obtenidas son:

- ✦ Los morteros de AACMs desarrollan bajas resistencias mecánicas cuanto mayor es la relación de líquido debido a la alta porosidad que pueden desarrollar, independientemente del precursor y del activador. Este comportamiento es análogo al que presentan los morteros de OPC, en las mismas condiciones de preparación.
- ✦ Las resistencias mecánicas de AAS presentan una mayor dependencia de la naturaleza del activador que los morteros de AAFA, observándose que las mejores resistencias mecánicas se obtienen para el mortero AAS-WG.
- ✦ En los morteros de AACMs y OPC, después de siete días de curado, las resistencias mecánicas reflejan una ligera disminución en los morteros que tienen un árido con una granulometría con reducida distribución de tamaños de partícula (D_{max} 0.5 mm).
- ✦ Únicamente en los morteros de AAS-WG se observa que al aumentar la densidad de empaquetamiento aumenta la resistencia a compresión. Esto es debido a que los morteros de AAS-WG presentan una mayor cantidad de poros de tipo nanoporos y mesoporos que los correspondientes morteros de AAFA-10M y OPC.
- ✦ Al cambiar el árido silíceo por árido calizo o reciclado, los morteros de AACMs y OPC presentan menores resistencias mecánicas, observándose las peores resistencias mecánicas para los morteros preparados con árido reciclado. En general, los morteros de OPC presentan los valores más altos de resistencias a compresión, independientemente del porcentaje de sustitución del árido silíceo por reciclado.

❖ **Objetivo general 2:**

Respecto al segundo objetivo general que es **estudiar el comportamiento reológico de las pastas de escoria activadas alcalinamente (AAS), centrando el estudio en identificar los productos de reacción temprana de la escoria con *waterglass* para establecer el origen de la rápida pérdida de fluidez y el comportamiento reológico anómalo de estos cementos**, se definen las conclusiones de acuerdo a los tres objetivos parciales planteados:

- ✦ Se ha confirmado que las pastas de escoria activadas con *waterglass* presentan un comportamiento reológico muy diferente al que presentan las pastas de OPC y las pastas de escorias activadas con NaOH y NaOH/Na₂CO₃, observándose una señal en la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo en el ensayo de velocidad constante. Asimismo, se ha concluido que la variación de velocidad de giro del ensayo de 100 s⁻¹ a 200 s⁻¹ no modifica el tiempo de aparición del máximo de esfuerzo de cizalla.
- ✦ Se han determinado que los principales factores que influyen en la reología de las pastas de AAS-WG son:
 - ✧ La concentración del activador: un aumento en la concentración de Na₂O implica un aumento del esfuerzo de cizalla.
 - ✧ El módulo de SiO₂/Na₂O: un incremento del módulo de SiO₂/Na₂O, en general, acorta el tiempo de pérdida de fluidez de la pasta.
 - ✧ Intensidad del amasado inicial: tanto la velocidad como la geometría de la varilla presenta una clara influencia en el perfil de variación del esfuerzo de cizalla con el tiempo.
 - ✧ El tiempo de amasado: aumentar el tiempo de amasado alarga la fluidez de la pasta y, por tanto, mejoraba la trabajabilidad de estos sistemas.
- ✦ Las pastas de AAS-WG necesitan amasados diferentes a las pastas de OPC, AAS-N y AAS-NC siendo necesarios amasados iniciales más prolongados en el caso de AAS-WG.

- ✦ Por primera vez, se ha establecido y optimizado un método de congelación adecuado para detener la reacción en las pastas de AAS-WG a edades tempranas, el cual nos garantiza la conservación de la microestructura. El método consiste en realizar un pretratamiento con agua, para disminuir el pH de la reacción (eliminando los restos de la disolución de *waterglass*) y así parar la reacción de la escoria. Posteriormente se realizó un tratamiento con isopropanol para eliminar el exceso de agua.
- ✦ Se ha identificado que el anómalo comportamiento reológico que sufren las pastas de escoria activadas con *waterglass* es debido a la formación de un gel alumino-silicato con alto grado de polimerización, el cual provoca un incremento brusco del esfuerzo de cizalla observado en el ensayo reológico de velocidad constante. A tiempos más largos de reacción este primer gel de alumino-silicato evoluciona a un C-A-S-H con un mayor orden estructural a corto alcance.

7.2. RECOMENDACIONES

A partir de estas conclusiones se proponen una serie de recomendaciones para la preparación de pastas y morteros de cementos activados alcalinamente con el objetivo de controlar el comportamiento reológico de AACs y, así promover la implantación de estos prometedores materiales en el sector de la construcción.

- ✓ En la preparación de los morteros de AACMs se necesita una mayor precisión respecto a la relación L/S, ya que se ha observado que pequeñas modificaciones del contenido de líquido afectan más a la trabajabilidad y a las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs que a los morteros de OPC.
- ✓ Desde un punto de vista reológico, los morteros de AAFA y AAS-N4 son más robustos y se asemejan más a los morteros de OPC que los morteros de AAS-WG.
- ✓ Los morteros de AACMs son más sensibles a variación de la granulometría, textura y forma de los áridos que los morteros de OPC, siendo los morteros de AAS-WG los más sensibles. La presencia de árido reciclado afecta negativamente a la fluidez y a las resistencias mecánicas de los morteros de AACMs y de OPC, siendo los morteros de AAS-WG los más sensibles a dicha variación.
- ✓ En las condiciones utilizadas en este trabajo, para morteros de AACMs se aconseja que el árido utilizado presente una amplia distribución de tamaños de partícula, siendo el contenido de finos mayores de 0.5 mm superior al 50% del árido total y menores de 0.125 mm no superior a 6% del total del árido. Asimismo, se sugiere que las partículas del árido no posean una forma angular ni texturas de las superficies rugosas, para que los morteros posean una mayor trabajabilidad en el estado fresco y unas mejores resistencias mecánicas en el estado endurecido.
- ✓ Los sistemas de AAS-WG precisan de amasados más prolongados que los amasados de los sistemas de AAFA, AAS-N, AAS-NC y OPC. Esto es necesario para retardar la formación del gel de aluminosilicato responsable del brusco incremento del esfuerzo de cizalla observado en el ensayo reológico de velocidad constante, y así mantener la fluidez de las pastas, morteros y hormigones de AAS-WG en estado plástico durante más tiempo.

Las recomendaciones de este estudio pueden utilizarse como referencia para el desarrollo de hormigones de cementos activados alcalinamente y, así presentar las condiciones más adecuadas para la producción de estos materiales. Asimismo, estas recomendaciones tratan de ser una base para la creación de una futura normalización de estos materiales de construcción más sostenibles.

7.3. LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

A continuación, se presentan las futuras líneas de investigación que derivan de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral y que enriquecerían el conocimiento sobre el comportamiento reológico de pastas, morteros y hormigones de cementos activados alcalinamente, con el objetivo de implantar estos cementos ecoeficientes en el mercado.

- Evaluar la posibilidad de sustituir parcialmente áridos naturales por áridos siderúrgicos y/o áridos cerámicos reciclados (gres y porcelana) en morteros y hormigones de cementos activados alcalinamente, estudiando el comportamiento mecánico y reológico de los mismos. Asimismo, estudiar la microestructura de estos morteros y hormigones prestando atención a la zona de transición interfacial gel-árido.
- Profundizar en el conocimiento del comportamiento reológico de hormigones de AACs, no sólo con áridos de diferente naturaleza, sino también, variando el porcentaje de sustitución del árido natural por árido procedentes de residuos de construcción y demolición.
- Realizar un estudio más amplio de la reología de los sistemas de AACs en los que se incorporen mezclas de diferentes precursores como: metacaolín, escoria de alto horno, cenizas volantes, productos de la combustión de restos agrícolas, etc.
- Ahondar en el desarrollo de nuevos activadores alcalinos alternativos y estudiar su efecto en el comportamiento reológico de los sistemas de AACs.
- Estudiar cómo afecta la utilización de aditivos estables en sistemas de AACs, evaluando la influencia de los mismos sobre los parámetros reológicos. Establecer las condiciones de adición y dosificaciones óptimas de estos aditivos en la preparación de los materiales alcalinos.
- Proponer las condiciones más adecuadas, desde un punto de vista reológico, mecánico y durable, de preparación de morteros y hormigones alcalinos para su inclusión en las normativas nacionales e internacionales.

ANEXO A

CALIBRACIÓN DEL REOMETRO

VISKOMAT NT

El reómetro rotacional Viskomat NT es un instrumento ampliamente utilizado en la industria del cemento que se utiliza para la determinación de los parámetros reológicos de las pastas y morteros.

Este reómetro proporciona medidas de velocidad de giro (N (rpm)) y torque (T (N·mm)) inducidas en la paleta o sonda, y se obtienen valores de las variables g (N·mm) y h (N·mm·min), que son variables asociadas con esfuerzo umbral de cizalla dinámico y con la viscosidad plástica, respectivamente.

El principal problema de la utilización del reómetro Viskomat NT es que los datos adquiridos se encuentran en unidades relativas y la mayor parte de la bibliografía proporciona los datos de los parámetros reológicos en unidades fundamentales: esfuerzo de cizalla (τ (Pa)), velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$ (s⁻¹)) y la viscosidad plástica (μ (Pa·s)).

Con el fin de convertir los datos obtenidos a través del reómetro Viskomat NT (unidades relativas) en parámetros reológicos relevantes en unidades fundamentales, se realizó la calibración siguiendo las indicaciones de Flatt et al. (Flatt et al., 2006) y Tattersall and Banfill (Tattersall et al., 1983).

Para la calibración se emplearon dos reómetros rotacionales:

- ❖ Un viscosímetro de doble cilindro tipo Couette, marca Haake Rheowin Pro RV1 (ver Figura A.1-a), utilizado como reómetro de referencia, capaz de proporcionar los valores de esfuerzo de cizalla (τ (Pa)), velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$ (s⁻¹)) y la viscosidad plástica (μ (Pa·s)) en unidades fundamentales.
- ❖ Un reómetro rotacional de morteros, Viskomat NT (ver Figura A.1-b), que proporciona datos en unidades relativas.

En el procedimiento de calibración fue necesario utilizar dos fluidos de referencia. En primer lugar, se empleó un fluido newtoniano como es el glicerol ($C_3H_8O_3$ -Nº CAS: 56-81-5) y a continuación se utilizó un fluido que sigue la ley de Potencias de Ostwald-de Waele como es una disolución de carboximetilcelulosa sódica (CMC- Nº CAS: 9004-32-4) al 6% en peso. La preparación la disolución CMC introdujo una gran cantidad de aire a la disolución y la muestra se mantuvo en reposo 24 horas antes de medirla en cada reómetro.

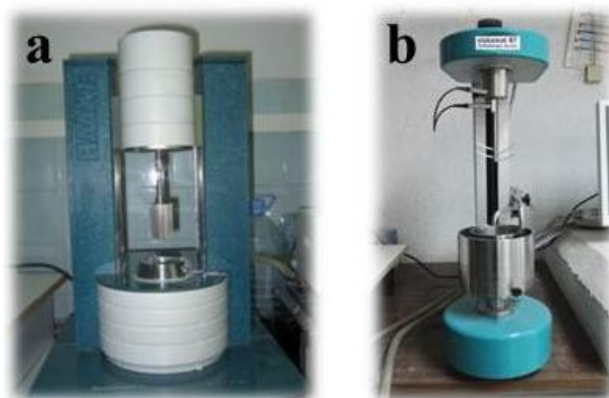


Figura A.1 a) Viscosímetro Haake Rheowin Pro RV1; b) Reómetro rotacional Viskomat NT.

Es sabido que la velocidad de cizalla promedio ($\dot{\gamma}$) es proporcional a la velocidad de giro (N) según la Ecuación A.1 (Metzner y Otto, 1957), donde K es una constante de proporcionalidad.

$$\dot{\gamma} = K \cdot N$$

Ecuación A.1

Utilizando la Ecuación A.1 y suponiendo que la velocidad de cizalla promedio ($\dot{\gamma}$) y el esfuerzo de cizalla (τ) son proporcionales al torque (T) y a la velocidad de giro (N), respectivamente, se puede definir la Ecuación A.2:

$$\tau = \frac{K}{G} \cdot T$$

Ecuación A.2

K y G son constantes de proporcionalidad que determinan los valores de los coeficientes de calibración del reómetro Viskomat NT.

En la primera etapa de la calibrado se utilizó el fluido newtoniano (glicerol). Se realizó un ensayo de curva de flujo en el reómetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1. El test consistió en incrementar la velocidad de cizalla de 5.50, 9.00, 18.01, 36.02, 72.05 y 144.10 (s^{-1}). En cada escalón de velocidad se mantuvo 120 s. En cada escalón se tomó el valor medio del esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla y en la representación se observó (Figura A.2) que se ajustaba perfectamente a la ecuación de Newton ($\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$), donde τ es el esfuerzo de cizalla (Pa), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (s^{-1}) y μ es la viscosidad plástica (Pa·s), que tiene un valor de 0.6164 Pa·s.

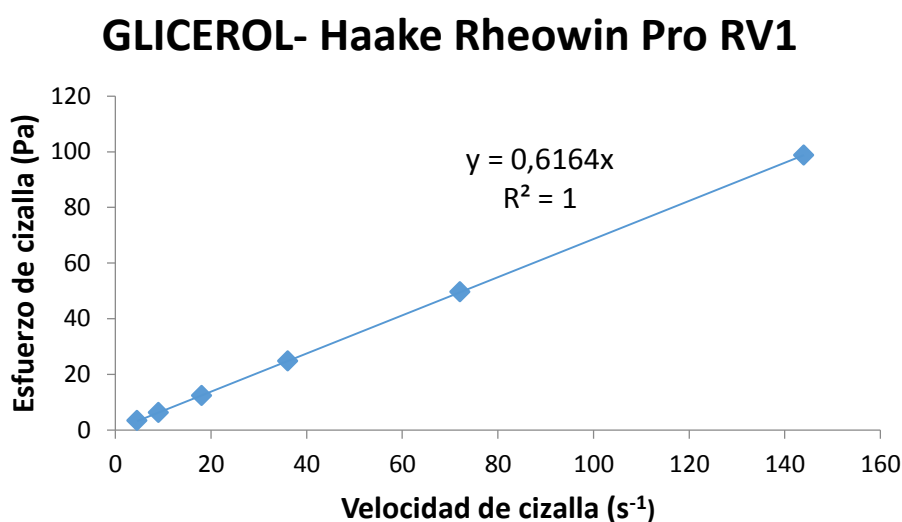


Figura A.2 Curvas de flujo del glicerol medida en el reómetro Haake Rheowin Pro RV1.

A continuación, se introdujo el glicerol (a la misma temperatura) en el reómetro Viskomat NT y se realizó el ensayo de curva de flujo con incrementos de frecuencias de velocidad de giro de 5, 10, 20, 40, 80, 160 rpm. Cada escalón de velocidad se mantuvo 120 s. En cada escalón se tomó el valor medio del torque frente a velocidad de giro. Como el glicerol es un fluido newtoniano, se obtiene la relación lineal (ver Figura A.3) que se muestra en la Ecuación A.3, donde T es el torque (N·mm), N es la velocidad de giro (rpm) y h es la variable asociada con la viscosidad plástica (N·mm·min), que tiene un valor de 0.0252 N·mm·min.

$$T = h \cdot N$$

Ecuación A.3

GLICEROL- Viskomat NT

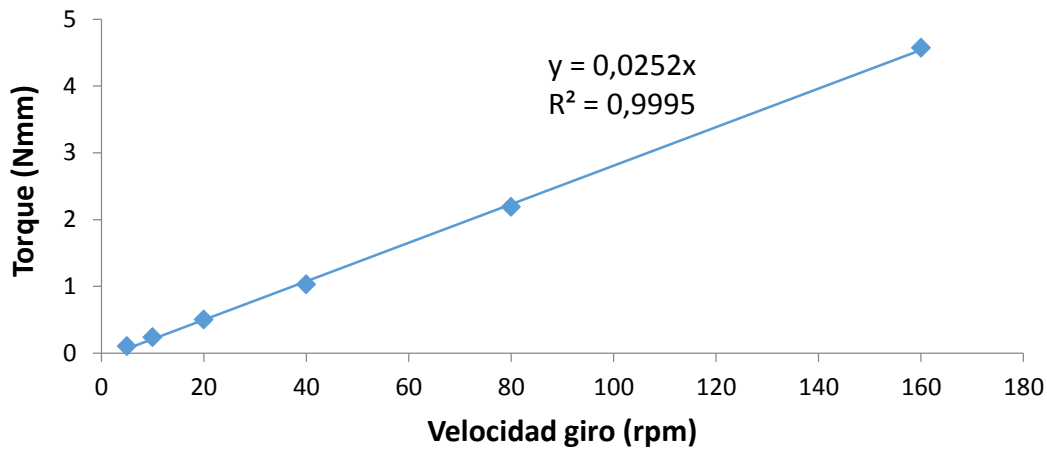


Figura A.3 Curvas de flujo del glicerol medida en el reómetro Viskomat NT.

En la ecuación de Newton e insertando las Ecuaciones A.1, A.2 y A.3, se obtiene la Ecuación A.4:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{T}{G \cdot N} = \frac{h}{G}$$

Ecuación A.4

Gracias a la calibración con un fluido newtoniano y teniendo el valor de h (obtenido en el reómetro Viskomat NT) y el valor de μ (obtenido en el reómetro Haake Rheowin Pro RV1) se pudo calcular el valor de la constante de proporcionalidad G (Ecuación A.5), cuyo valor es $0.0409 \text{ N}\cdot\text{mm}\cdot\text{min}/\text{Pa}\cdot\text{s}$, y el valor de $1/G = 24.450 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}/\text{N}\cdot\text{mm}\cdot\text{min}$.

$$G = \frac{h}{\mu}$$

Ecuación A.5

En la segunda etapa de la calibrado se utilizó el fluido que sigue la ley de Potencias de Ostwald-de Waele (CMC), con el fin de determinar el valor de K . Se realizó un ensayo de curva de flujo en el reómetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1, incrementando la velocidad de cizalla de 1.80, 4.50, 9.00, 18.01, 27.02, 36.02, 45.03, 72.05, 90.05, 117.70, 144.10, 162.10, 180.10 y $198.10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$. En cada escalón de velocidad se mantuvo 120 s. En cada escalón se tomó el valor medio del esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla.

La Ecuación A.6 es la expresión del modelo reológico de un fluido que sigue la ley de Potencias de Ostwald-de Waele, donde r es una constante arbitraria y s es un índice de potencia. Mediante un ajuste de mínimos cuadrados se ajusta a una línea recta (Ecuación A.7), en el que la pendiente de la recta es el valor de la exponencial s (adimensional) y la intersección con el eje de ordenadas es el $\ln r$, de dónde se obtiene el valor de r es 3.642 Pa.

$$\tau = r \cdot \dot{\gamma}^s$$

Ecuación A.6

$$\ln \tau = \ln r + s \ln \dot{\gamma}$$

Ecuación A.7

Se representó el $\ln \tau$ frente al \ln de $\dot{\gamma}$ en la Figura A.4 y se ajustó a la Ecuación A.7.

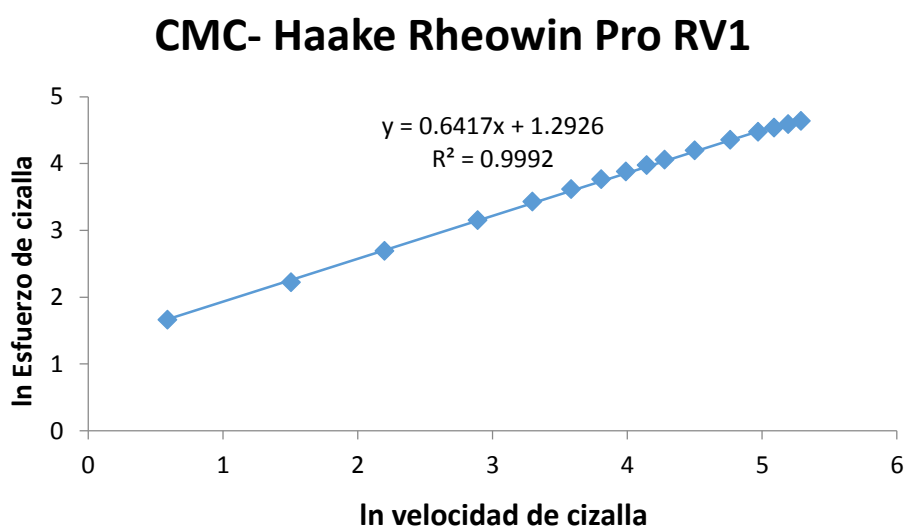


Figura A.4 Representación del $\ln \tau$ frente al \ln de $\dot{\gamma}$ de la disolución CMC medida en el reómetro Haake Rheowin Pro RV1.

A continuación, se introdujo la disolución de CMC (a la misma temperatura) en el reómetro Viskomat NT y se realizó el ensayo de curva de flujo con incrementos de frecuencias de velocidad de giro de 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 130, 160, 180 y 200 rpm. Cada escalón de velocidad se mantuvo 120 s. En cada escalón se tomó el valor medio del torque frente a velocidad de giro.

En este reómetro el fluido se ajustó a la Ecuación A.8, donde p es una constante arbitraria y q es un índice de potencia. Mediante el ajuste de mínimos cuadrados (ver Figura A.5) se ajusta a una línea recta (Ecuación A.9), en el que la pendiente de la recta es el valor de la exponencial q (adimensional) y la intersección con el eje de ordenadas es el $\ln p$, de dónde se obtiene el valor de p es 0.211 N·mm. Es importante señalar que a velocidades superiores a 80 rpm la disolución de CMC sufrió una entrada excesiva de aire y se descartaron estos datos.

$$T = p \cdot N^q$$

Ecuación A.8

$$\ln T = \ln p + q \ln N$$

Ecuación A.9

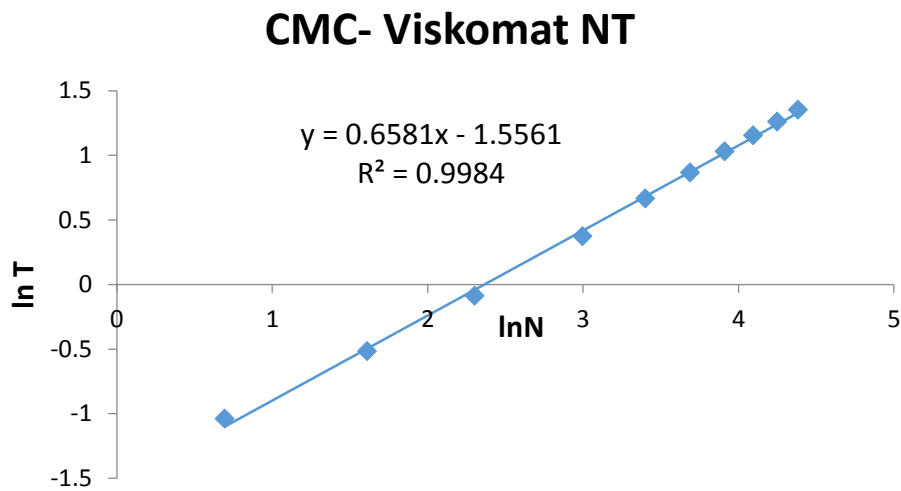


Figura A.5 Representación del $\ln \tau$ frente al \ln de $\dot{\gamma}$ de la disolución CMC medida en el reómetro Viskomat NT.

Debido a que los valores de s (0.6417) y de q (0.6581) son similares y la relación entre la Ecuación A.6, se obtiene la Ecuación A.10:

$$\frac{\tau}{T} = \frac{r}{p} \left(\frac{\dot{\gamma}}{N} \right)^s$$

Ecuación A.10

Usando las Ecuaciones A.1 y A.2 se obtuvo la Ecuación A.11, que lleva a la Ecuación A.12, de dónde se obtiene el valor de constantes de proporcionalidad K que fue $0.369 \text{ s}^{-1}/\text{min}^{-1}$.

$$\frac{K}{G} = \frac{r}{p} (K)^s$$

Ecuación A.11

$$K = \left(\frac{p}{r \cdot G} \right)^{\frac{1}{s-1}}$$

Ecuación A.12

A modo de resumen en la Tabla A.1 se muestran los valores obtenidos para los valores de coeficientes de calibración que son semejantes a los obtenidos por Flatt et al. (Flatt et al., 2006).

Tabla A.1 Valores de los coeficientes de calibración.

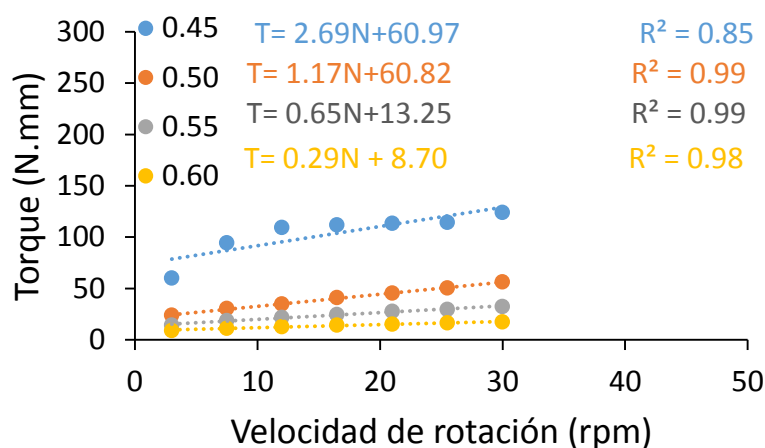
		Valor	Unidades
Factor conversión velocidad de cizalla	K	0.369	$\text{s}^{-1}/\text{min}^{-1}$
Factor conversión esfuerzo de cizalla	K/G	9.022	Pa/ N.mm
Factor conversión viscosidad	1/G	24.450	$\text{Pa.s}^{-1}/\text{N.mm.min}$

ANEXO B

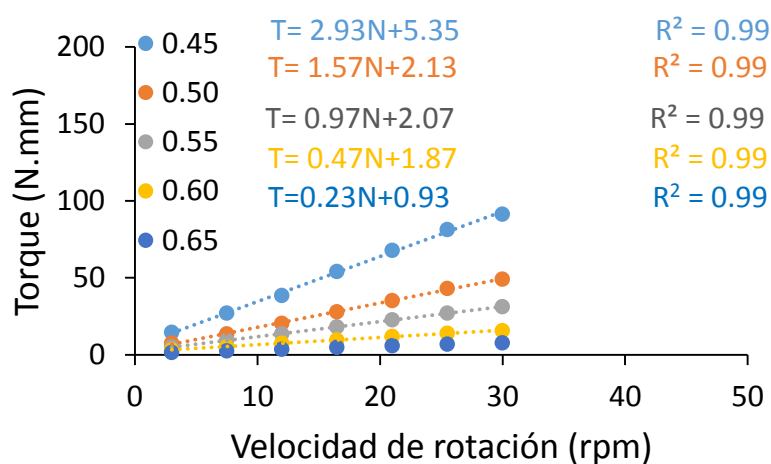
ENSAYO DE CURVA DE FLUJO

Representación de todos los valores de torque obtenidos en el ensayo de curva de flujo (FCT) para los morteros árido/precursor o conglomerante 2:1 en el Capítulo 5, apartado 5.1.3.1: Efecto de la naturaleza del precursor, de la naturaleza y concentración del activador y el contenido de árido en los morteros de AACMs.

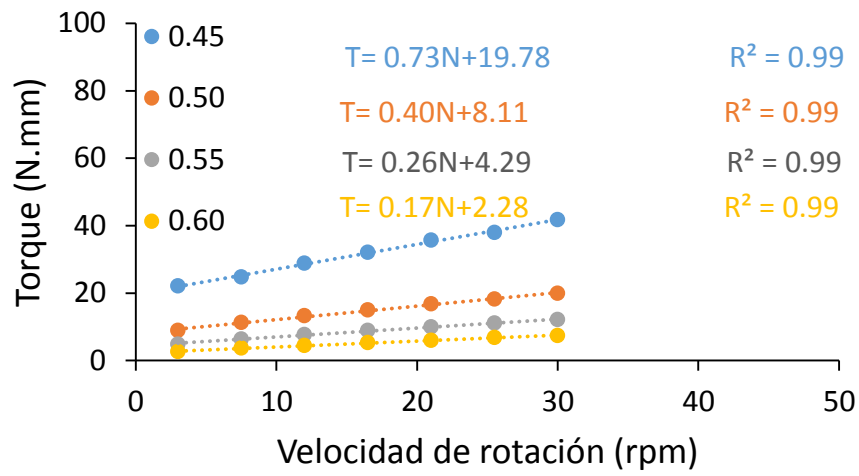
AAS-N4



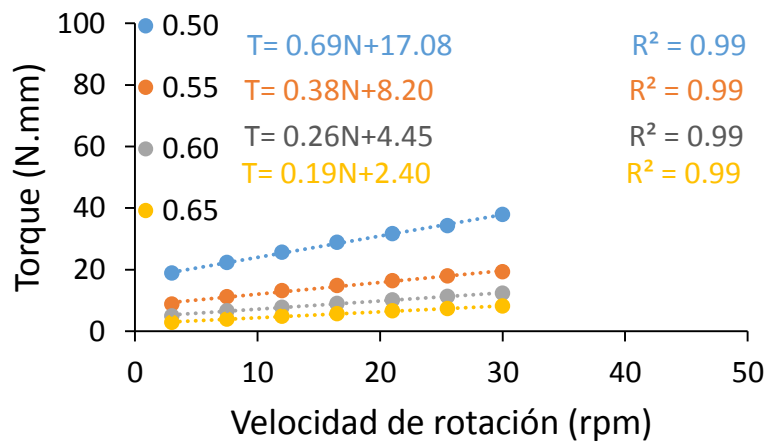
AAS-WG4



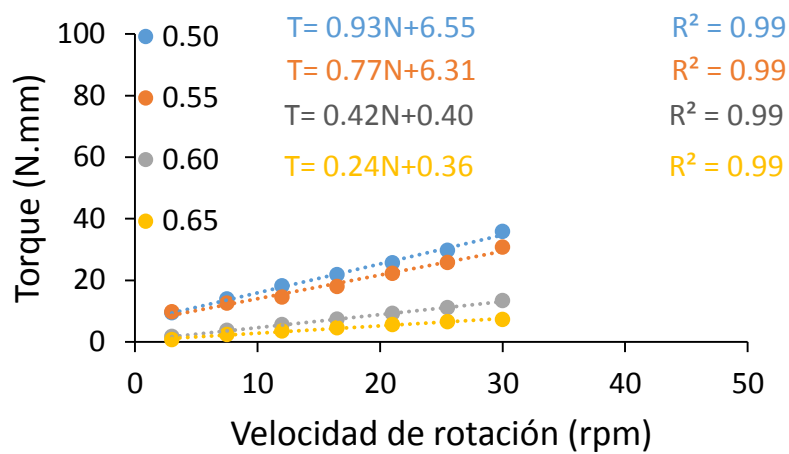
AAFA-8M



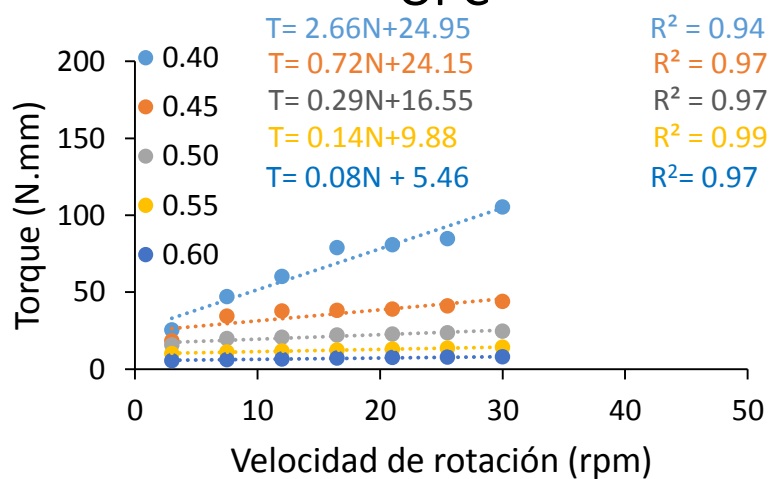
AAFA-10M



AAFA-10M+15WG



OPC



ANEXO C

INTERACCIÓN ENTRE LA DISOLUCIÓN ALCALINA Y LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS

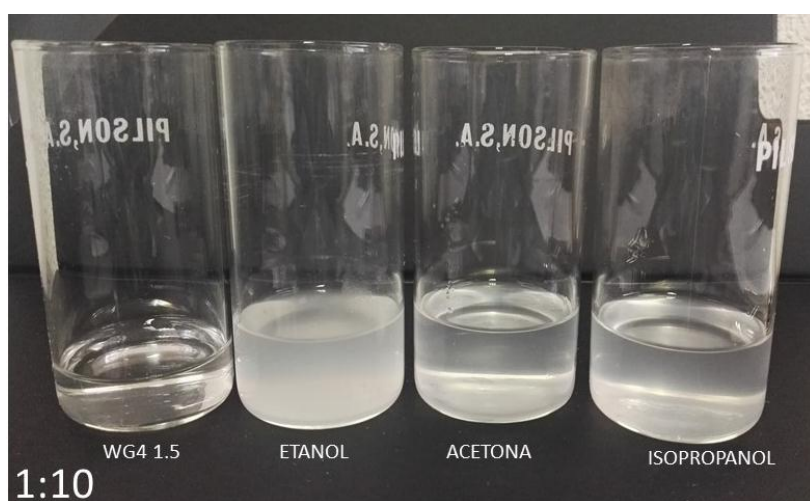


Figura C.1 Reacción existente al mezclar la disolución activadora (*waterglass* con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:10.

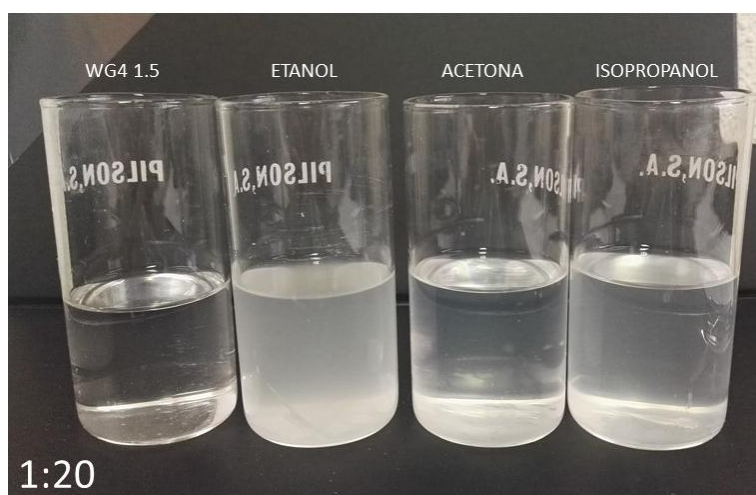


Figura C.2 Reacción existente al mezclar la disolución activadora (*waterglass* con una concentración del 4% Na_2O y un módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$) y los disolventes orgánicos, en proporción 1:20.

ANEXO D

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LAS PASTAS DE CENIZAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE

En esta sección se recogen los resultados obtenidos del comportamiento reológico de pastas de ceniza volante (FA). Para este estudio se empleó como precursor la ceniza volante y como material de referencia se utilizó el cemento Portland (OPC). La composición química, mineralógica y física del precursor y del conglomerante se ha presentado en el Capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral.

Para la activación alcalina de la ceniza volante se prepararon diferentes disoluciones activadoras con el fin de estudiar la influencia de la naturaleza y la concentración del activador en la reología de las pastas de cenizas volantes activadas alcalinamente (AAFA).

La ceniza volante se activó con una disolución de:

- NaOH 8M
- NaOH 10M
- NaOH 10M con 15% *waterglass*

Los productos usados para la elaboración de las disoluciones activadoras fueron reactivos de laboratorio: NaOH en forma de lentejas (Scharlau de pureza del 98%) y silicato sódico comercial (*waterglass* (WG)) de densidad 1.36 g/cc y composición de 8% Na₂O y 27% SiO₂ (Merck).

En la Tabla D.1 se muestra la nomenclatura empleada para cada una de las pastas junto con las características físicas y químicas de las diferentes disoluciones utilizadas en este estudio. La concentración de iones OH⁻ se determinó mediante valoración con HCl (Ruiz-Santaquiteria et al., 2013).

Tabla D.1 Nomenclatura y características físicas y químicas de las disoluciones activadoras.

Precursor	Nomenclatura	Activador	SiO ₂ /Na ₂ O (%)	Densidad (g/cm ³)	[OH ⁻] mol/L
FA	AAFA-8M	8M NaOH	-	1.27	7.11
	AAFA-10M	10M NaOH	-	1.35	9.13
	AAFA-10M+15WG	10M NaOH +15% WG	0.18	1.35	8.45

La metodología utilizada para la elaboración de pastas de ceniza volante activadas alcalinamente (AAFA) fue mezclar 80 gramos de ceniza volante con la disolución activadora correspondiente (a una relación L/S de 0.55) mediante agitación mecánica con un agitador de aspas Ika- Junker con una varilla agitadora de pala plana y a una velocidad de 700 rpm durante 3 minutos. Las pastas de cemento Portland (OPC) se prepararon mediante el mismo procedimiento utilizando agua desionizada y una relación L/S de 0.45.

Después de la preparación de las pastas, se introdujeron en un viscosímetro rotacional Haake Rheowin Pro RV1, con un rotor cilíndrico (Z38/S) con acanaladuras y se ensayaron durante 45 minutos a velocidad constante de 100 s⁻¹ y 200 s⁻¹ a 25 °C, para ver la evolución del esfuerzo de cizalla con el tiempo.

En el estudio del comportamiento reológico de las pastas de AAFA se han considerado las siguientes variables:

- Efecto de la concentración del activador alcalino: 8M NaOH y 10M NaOH
- Efecto de la sustitución parcial del activador por *waterglass*: 15% en peso de ceniza
- Efecto de la velocidad de giro constante: 100 y 200 s⁻¹

En la Figura D.1 se muestra la variación del esfuerzo de cizalla a velocidad de giro constante de 100 s⁻¹ (ver Figura D.1-a) y 200 s⁻¹ (ver Figura D.1-b) para las pastas de AAFA. El comportamiento que se observa en las pastas de AAFA ensayadas a 25 °C es similar al patrón que exhibe la pasta de OPC, con un esfuerzo de cizallamiento constante a lo largo del tiempo debido a que no se produce la activación de las cenizas volantes a temperatura ambiente. Los valores de esfuerzo de cizalla para estas pastas activadas AAFA son menores que en la pasta de OPC, debido a la morfología esférica de las partículas de cenizas volantes (ver Figura 4.12-a), que incrementan la fluidez de estos sistemas a una velocidad de giro de 100 s⁻¹.

Las pastas AAFA-10M poseen un mayor valor del esfuerzo inicial de cizalla que las pastas de AAFA-8M, por lo que se puede concluir que un aumento en la concentración del activador implica un aumento en el esfuerzo de cizalla debido a la mayor viscosidad de la disolución activadora, ya que μ para 8M NaOH y 10M NaOH es de $6.4 \cdot 10^{-3}$ y $11.0 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, respectivamente (Vargas, 2015).

La incorporación de un 15% de *waterglass* (AAFA-10M+15WG) implica un aumento del esfuerzo de cizalla de las pastas de AAFA. Este resultado es debido a que la incorporación de WG en la disolución activadora conlleva a un aumento de la viscosidad de la disolución ($11.6 \cdot 10^{-3}$ Pa.s) (Puertas et al., 2014) y, una mayor viscosidad implica mayor valor inicial de esfuerzo de cizalla de las pastas.

Asimismo, se observa que al aumentar la velocidad de giro de 100 a 200 s^{-1} aumenta el valor del esfuerzo de cizalla de todas las pastas ensayadas. Además, se observa que, al aumentar la velocidad de giro, el incremento del valor inicial del esfuerzo de cizalla para la pasta de AAFA-8M, AAFA-10M y AAFA-10M+15WG es de 51%, 41% y 54%, respectivamente, mientras que para la pasta de OPC el incremento es del 13%. Por tanto, de acuerdo a estos resultados, las pastas de AAFA son más sensibles a la variación de la velocidad de giro que las pastas de OPC.

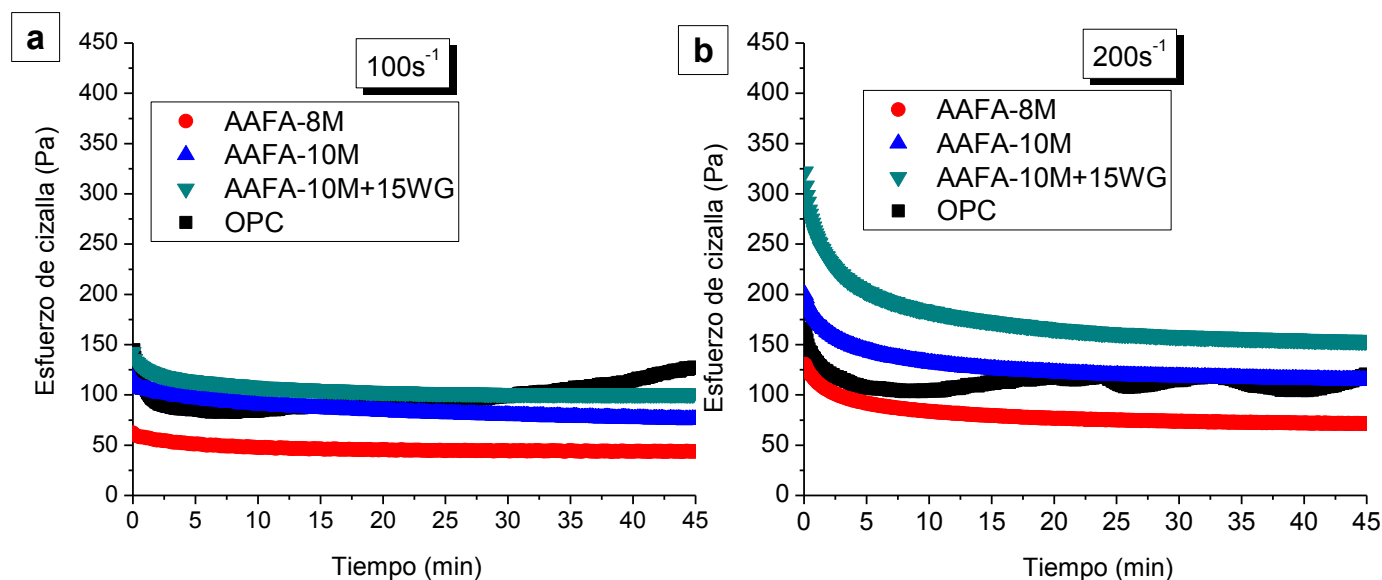


Figura D.1 Evolución del esfuerzo de cizalla en función del tiempo en las pastas de AAFA velocidad de: a) 100 s^{-1} y b) 200 s^{-1} .

Las principales conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son que:

- ✓ Un aumento de la concentración del activador implica un aumento de la viscosidad del sistema y, por consiguiente, un aumento del esfuerzo de cizalla.
- ✓ La incorporación de WG en la disolución activadora de las pastas AAFA produce un aumento del esfuerzo de cizallamiento.
- ✓ Al aumentar velocidad de giro del ensayo de 100 a 200 s⁻¹ aumenta el esfuerzo de cizallamiento de las pastas.
- ✓ Los valores de esfuerzo de cizalla para las pastas activadas de AAFA son menores que en la pasta de OPC, pero AAFA son más sensibles a la variación de la velocidad de giro que las pastas de OPC.

BIBLIOGRAFÍA ANEXOS

F

- Flatt. R.J., Larosa. D. and Roussel. N., 2006. Linking yield stress measurements: Spread test versus Viskomat. Cement and Concrete Research. 36. Issue 1. 99-109.

M

- Metzner, A.B. and Otto, R.E., 1957. Agitation of non- newtonian fluids. Aiche Journal. 3, 3-10.

P

- Puertas, F., Varga, C., and Alonso, M.M., 2014. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. Cement and Concrete Composites. 53 279-288.

T

- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G., 1983. The rheology of fresh concrete. Pitman, Advanced Publishing Program.

V

- Varga C., 2015. Cementos activados alcalinamente. comportamiento reológico y durable en medio ácido. PhD Tesis UNED-Madrid.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

ADICIONES: Aquellos materiales inorgánicos, puzolánicos o con hidraulicidad latente que, finamente divididos, pueden ser añadidos al hormigón con el fin de mejorar alguna de sus propiedades o conferirle características especiales. La Instrucción EHE-08 recoge únicamente la utilización de las cenizas volantes y el humo de sílice como adiciones al hormigón en el momento de su fabricación. (EHE-08, Artículo 29)

ADITIVO: Sustancias o productos que, incorporados al hormigón antes del amasado (o durante el mismo o en el transcurso de un amasado suplementario) en una proporción no superior al 5% del peso del cemento, producen la modificación deseada, en estado fresco o endurecido, de alguna de sus características, de sus propiedades habituales o de su comportamiento (EHE-08, Artículo 29; EN 934-2:2010+A1:2012). Los aditivos se clasifican típicamente por su efecto en las reacciones o propiedades del cemento: aceleradores, retardadores, superplastificantes, modificadores de la viscosidad, aditivos incorporadores de aire...

ADITIVO MODIFICADOR DEL FRAGUADO: Aditivo que disminuye (acelerador) o aumenta (retardador) el tiempo del principio de transición de la mezcla para pasar de estado plástico al estado rígido. (EN 934-2:2010+A1:2012)

ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE: Aditivo químico que, sin modificar la consistencia, permite reducir fuertemente el contenido en agua de un hormigón determinado, o que, sin modificar el contenido de agua, aumenta considerablemente el escurrimiento, o produce ambos efectos a la vez. También son llamados agentes reductores de agua de alta actividad (EN 934-2:2010+A1:2012).

ANTI-TIXOTROPÍA O REOPEXIA: Aumento de la viscosidad con el tiempo cuando se aplica una cizalla constante. Es el comportamiento inverso a la tixotropía. (Moreno Botella, 2005)

ÁRIDO: Material rocoso de diferentes tamaños en forma granular que se combina con la pasta de cemento para producir hormigón o mortero. Procede de la desintegración natural de las rocas, de la trituración artificial de las mismas o de otros materiales inertes y suficientemente duros. Se define árido fino (o arena) al material de tamaño inferior a 4 mm y árido grueso (o grava) al material que posee un tamaño superior a 4 mm. (EN 933-2: 1999; EHE-08, Artículo 28)

CARBONATACIÓN: Reacción con el CO_2 para formar fases que contienen carbonatos, generalmente carbonatos de calcio. Los cementos anhidros e hidratados son susceptibles a reaccionar con el CO_2 atmosférico durante el almacenamiento. Se debe evitar la carbonatación para preservar (y estudiar) las propiedades de la muestra. (Scrivener, 2016-a)

C–A–S–H: Principal producto de reacción de la activación alcalina de escorias vítreas. Siguiendo la nomenclatura de la química del cemento se trata de un aluminosilicato cálcico hidratado pobremente cristalino.

CEMENTO ECO-EFICIENTE: Conglomerante que se obtiene a través de un proceso menos energético y con un menor impacto ambiental. Estos cementos deben mantener sus propiedades físico-químicas y mecánicas, siendo similares o mejores a las de un cemento Portland convencional (Scrivener et al., 2016-b)

CEMENTO PORTLAND: Conglomerante hidráulico, de material inorgánico finamente molido, que convenientemente amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece a causa de las reacciones de hidratación de sus constituyentes, dando lugar a productos hidratados mecánicamente resistentes y estables, tanto al aire como bajo agua. (EN 197-1:2011; PG-3, Artículo 202)

CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE (*Alkali- Activated Cements*, AACs): Conglomerantes resultantes de la interacción química de disoluciones fuertemente alcalinas y aluminosilicatos de distintas composición y origen (natural o artificial). (Krivenko, 1992). También denominados cementos alcalinos o geopolímeros. (Provis y Van Deventer, 2014)

CENIZAS VOLANTES (*Fly Ash*, FA): Subproducto de la calcinación del carbón mineral usado en la generación de energía eléctrica en centrales termoeléctricas. La ceniza volante se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos de alimentados con carbón. (EN 197-1: 2011)

CIZALLA: Movimiento de una capa con respecto a las adyacentes. (Moreno Botella, 2005)

CLINKER: Componente fundamental del cemento Portland, está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminatos de calcio, que se obtiene por cocción hasta sinterización de una mezcla homogénea y debidamente dosificada de calizas y arcillas denominada crudo, en un horno hasta temperaturas de 1450-1500 °C.

CONGELAR: Termino habitual utilizado en la química del cemento para referirse a la parada de los procesos de reacción y/o hidratación a tiempos determinados a través de diferentes métodos.

CONGLOMERANTE: Material que tiene la propiedad de unir y dar cohesión a otras sustancias sueltas a partir de procesos químicos, originando un nuevo material. Según su capacidad de fraguar en distintos ambientes, los conglomerantes se pueden clasificar en dos tipos: conglomerantes aéreos (sólo fraguan en el aire, son yesos y cales aéreas) y conglomerantes hidráulicos (fraguan bajo el agua y en el aire, son cales hidráulicas y cementos).

CONSISTENCIA: Capacidad de la pasta, mortero u hormigón en estado fresco para fluir. (Bartos, 1992). Describir la resistencia de un material a fluir o cambiar de forma. (Tattersall, 1991)

C-S-H: Principal producto de reacción de la hidratación del cemento. Siguiendo la nomenclatura de la química del cemento se trata de un silicato cálcico hidratado no cristalino con estructura lineal. Confiere al cemento sus propiedades resistentes y durables.

CURVA DE FLUJO: Curva de esfuerzo en función de la velocidad de deformación. (Moreno Botella, 2005, Bartos, 1992)

DENSIDAD (ρ): Es la cantidad de masa por unidad de volumen de una sustancia. Las unidades en el sistema internacional son kg/m^3 .

DENSIDAD APARENTE: La densidad aparente es una magnitud aplicada en materiales de constitución heterogénea y no es una propiedad intrínseca del material, depende de su compactación. Las unidades en el sistema internacional son kg/m^3 .

DENSIDAD DE EMPAQUETAMIENTO: Es la relación entre el volumen de los materiales cementantes sólidos y el volumen total (volumen de sólidos y volumen de huecos).

DISOLUCIÓN ACTIVADORA: Mezcla o sustancia líquida capaz de interaccionar con los precursores para generar cementos activados alcalinamente. Generalmente son disoluciones alcalinas de tipo: hidróxidos de alcalinos o alcalinotérreos, sales de ácido débil, sales de ácido fuerte, aluminosilicatos, aluminatos y silicatos.

DOSIFICACIÓN (para un mortero): Tabla con las cantidades de cemento, árido y agua utilizadas para preparar cada mezcla de mortero.

ESCORIAS VÍTREAS DE HORNO ALTO (*Blast Furnace Flag*, BFS): Subproducto de la industria siderúrgica que se obtiene de la fabricación del hierro. La escoria granulada de horno alto se obtiene por enfriamiento rápido de una escoria fundida de composición adecuada, obtenida por la fusión del mineral de hierro en un horno alto, y constituida, al menos en dos tercios de su masa, por escoria vítrea y posee propiedades hidráulicas cuando se activa de manera adecuada. (EN 197-1:2011)

ESFUERZO DE CIZALLA (τ): Es la fuerza por unidad de superficie requerida para mover un fluido a una velocidad de cizalla dada. Las unidades en el sistema internacional son Pa (Moreno Botella, 2005).

ESFUERZO UMBRAL DE CIZALLA DINÁMICO ($\tau_{\text{dinámico}}$): Mínimo esfuerzo necesario para mantener el flujo. Las unidades en el sistema internacional son Pa.

ESFUERZO UMBRAL DE CIZALLA ESTÁTICO ($\tau_{\text{estático}}$): Mínimo esfuerzo para iniciar el flujo desde el reposo. Las unidades en el sistema internacional son Pa. (Liddell y Boger, 1996).

FLÓCULO: Grupo de partículas aglomeradas que se comporta como una partícula individual en el seno de una suspensión. (Moreno Botella, 2005)

FLOW TABLE TEST (diámetro de la torta o *Spread*): Medida de la trabajabilidad del mortero fresco basada en la medición de la extensión de una mezcla que se ha sometido a una cantidad controlada de sacudidas conforme a la norma EN 1015-3. (Bartos, 1992)

FLUIDEZ: Es una propiedad de líquidos y gases que se caracteriza por el constante desplazamiento de las partículas que los forman al aplicarles una fuerza. Es inverso a la viscosidad. (Moreno Botella, 2005)

FLUIDO NEWTONIANO: Material para el cual el esfuerzo de cizalla es siempre proporcional a la velocidad de cizalla y la constante de proporcionalidad se denomina viscosidad. Cumplen la ley de viscosidad de Newton.

FLUIDO NO NEWTONIANO: Material para el cual al variar la velocidad de cizalla varía la viscosidad. Los fluidos no-Newtonianos pueden ser de varios tipos: fluidos Bingham, fluidificantes y dilatantes.

FLUIDOS DILATANTES (*shear-thickening*): Material para el cual aumenta la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla en un flujo estacionario. (Moreno Botella, 2005; Barnes et al., 1989)

FLUIDOS FLUIDIFICANTES (*shear-thinning*): Material para el cual disminuye la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla en un flujo estacionario. También denominados fluidos pseudoplásticos. (Moreno Botella, 2005; Barnes et al., 1989)

FRAGUADO: Proceso de endurecimiento y pérdida de plasticidad de una pasta, mortero u hormigón, producido por la desecación y recristalización de los hidróxidos metálicos (procedentes de la reacción química del agua de amasado) con los óxidos metálicos presentes en el clínker que compone el cemento. El tiempo de fraguado se determina mediante la norma EN 196-3: 2017.

GEOPOLÍMERO: Material originado por policondensación inorgánica como resultado de la activación alcalina de los materiales de aluminosilicatos. (Davidovits, 1988). También denominados cementos alcalinos o cementos activados alcalinamente. (Provis y Van Deventer, 2014)

GRANULOMETRÍA DE LOS ÁRIDOS: Es el estudio de los tamaños y proporciones de las partículas que constituyen el árido. Se analiza utilizando series de tamices normalizados con diferentes pasos de malla. (EN 933-2: 1999; EHE-08, Artículo 28)

HORMIGÓN: Material compuesto de conglomerantes inorgánicos (generalmente cemento), áridos finos, áridos gruesos, agua y eventualmente productos de adición, que al fraguar y endurecer adquieren una notable resistencia. (PG-3; Artículo 610)

HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE (HAC): Es un tipo de hormigón que se caracteriza por la capacidad tiene para fluir y rellenar cualquier parte del encofrado solamente por la acción de su propio peso, sin ser necesaria una compactación por medios mecánicos, y sin existir bloqueo ni segregación.

HORMIGÓN DINÁMICO INTELIGENTE (*Smart Dynamic Concret*, SDC): Es un hormigón especial, altamente fluido, que no se segrega y que por su propio peso se extiende en su lugar y llena completamente el encofrado, incluso en presencia de refuerzo denso, por tanto, no requiere vibración para su colocación y compactación. SDC ofrece varios beneficios económicos y técnicos.

HUECOS (PORCENTAJE DE HUECOS O VACIOS): Espacios de aire entre las partículas del árido contenido en un recipiente.

MATERIAL BINGHAM: Material o fluido que muestra una relación lineal entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo de cizalla, una vez superado un esfuerzo umbral. La pasta de cemento fresca o los morteros y hormigones de OPC, bajo ciertas condiciones, se comportan como materiales de Bingham. (Bartos, 1992)

MATERIAL ELÁSTICO: Material que sufre deformaciones reversibles cuando se encuentra sujetos a la acción de fuerzas exteriores y es capaz de recuperar la forma original si estas fuerzas exteriores se eliminan.

MATERIAL VISCOELÁSTICO: Material que exhibe tanto propiedades viscosas como elásticas cuando se deforman. La elongación en estos materiales depende no sólo del esfuerzo de cizalla, sino que depende del tiempo de aplicación de éste.

MORTERO: Masa constituida por árido fino, cemento y agua. Eventualmente, puede contener algún producto de adición para mejorar alguna de sus propiedades. (PG-3; Artículo 611)

N-A-S-H: Principal producto de reacción de las cenizas volantes. Siguiendo la nomenclatura de la química del cemento se trata de un aluminosilicato alcalino hidratado con una estructura tridimensional.

PASTA: Producto que se obtiene si se mezcla un conglomerante con agua.

POLIMERO: Molécula de cadena larga constituida por muchas unidades de igual estructura (monómero). (Moreno Botella, 2005)

PRECURSOR: Material sólido de tipo aluminosilicato capaz de reaccionar con disoluciones fuertemente alcalinas generando un material cementante. En función de su composición química se denominan cementos activados alcalinamente o geopolímeros. Los precursores más utilizados son: escoria vítrea de alto horno, puzolana natural, ceniza volante, arcillas calcinadas, ceniza volcánica...

REOLOGÍA: Ciencia que estudia la fluidez y la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. (Moreno Botella, 2005)

REOMETRO: Instrumento para medir las propiedades reológicas de un fluido. (Moreno Botella, 2005)

TIXOTROPÍA: Cambio de viscosidad dependiente del tiempo a velocidad de cizalla constante. Un fluido tixotrópico es aquel en el que la viscosidad disminuye al aplicar un esfuerzo de cizalla debido a cambios en la estructura del material y tras eliminar el esfuerzo de cizalla se produce la recuperación de la estructura inicial. Este proceso de destrucción y recuperación de la estructura es reversible y requiere de tiempo. (Moreno Botella, 2005)

TRABAJABILIDAD (*workability*): Propiedad de la pasta, mortero u hormigón recién mezclado, en estado fresco, que determina la facilidad con la que se puede mezclar, colocar, consolidar y terminar en una condición homogénea. (Bartos, 1992)

VELOCIDAD DE CIZALLA ($\dot{\gamma}$): El cambio de la deformación de cizalla por unidad de tiempo. Las unidades en el sistema internacional son s^{-1} . También se denomina gradiente de velocidad.

VISCOSIDAD (μ): Propiedad de un material que tiende a oponerse al flujo cuando se aplica una fuerza. Se determina a una velocidad de cizalla y a una temperatura fija. Cuanto más alto es el valor de la viscosidad, mayor es la resistencia interna a fluir. Las unidades de la viscosidad en el sistema internacional son Pa.s. También conocida como coeficiente de viscosidad o viscosidad aparente. (Mezger, 2014; Bartos, 1992)

VISCOSIDAD APARENTE: ver definición VISCOSIDAD.

VISCOSIDAD PLÁSTICA (μ): Parámetro reológico del modelo Bingham. Se corresponde con la pendiente de la recta de esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla. Se asocia al tamaño de los flóculos. (Tattersall, 1991; Banfill, 2003)

VISCOSIMETRO: Instrumento para medir la viscosidad en fluidos en una única condición de flujo (Moreno Botella, 2005). Si varían las condiciones de flujo se suelen emplear reómetros.

BIBLIOGRAFÍA GLOSARIO

B

- Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, K., 1989. An introduction to rheology. Elsevier Science Publishing Company INC., New York.
- Bartos, P.J.M., 1992. Fresh Concrete: Properties and Tests. Developments in Civil Engineering (Book 38). Elsevier Science.

D

- Davidovits J., 1988. Soft mineralurgy and geopolymers, Proc. 1st European Conf. of Soft Mineralurgy “Geopolymer ‘88”, Compiègne.

E

- EHE- 08, 2008: Instrucción Española del Hormigón Estructural.
- EN 196-3: 2017: Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.
- EN 197-1: 2011: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- EN 933-2: 1999: Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas.
- EN 934-2: 2010+A1: 2012: Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado.

K

- Krivenko P.V., 1992. Fly-ash alkaline cements and concretes. Proceedings of the Fourth CANMET-ACI International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete (Supplementary Volume), Istanbul, Turkey, 721–734.

L

- Liddell, P.V. and Boger, D.V., 1996. Yield stress measurements with the vane. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 63. 235-261.

M

- Mezger, T.G., 2014. *The Rheology Handbook for users of rotational and oscillatory rheometers.* Vincentz Network, Hanover, Germany.
- Moreno Botella, R., 2005. *Reología de suspensiones cerámicas.* Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 328. ISBN: 84-00-08322-9.

P

- PG-3, 1976: *Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes*
- Provis, J.L. and Van Deventer, J., (Eds.), 2014. *Alkali-Activated Materials.* RILEM TC 224-AAM. London: Springer. Dordrecht, Netherlands.

S

- Scrivener, K., John, V.L. and Gartner, E.M., 2016-b. *Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement based materials industry.* United Nations Environment Programme (UNEP).
- Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B., 2016-a. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.* s.l.:Taylor & Francis Group.

T

- Tattersall, G.H., 1991. *Workability and Quality Control of Concrete.* E & FN Spon.